

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-201244

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

C08F293/00  
C08L 53/00  
C09K 3/00  
F16F 15/02  
F16F 15/04  
F16F 15/08

(21)Application number : 2000-402624

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.2000

(72)Inventor : YAMAZAKI HIROSHI

YOSHIDA MASATOSHI

**(54) ACRYLIC BLOCK COPOLYMER, COMPOSITION FOR VIBRATION- DAMPING MATERIAL, AND PRODUCTION METHOD FOR ACRYLIC BLOCK COPOLYMER**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an acrylic block copolymer which always exhibits vibration-damping properties with a constant level or higher over a wide temperature range and can be widely used in various fields, a composition for vibration-damping materials containing the same, and a method capable of easily and efficiently producing the acrylic block copolymer.

SOLUTION: This acrylic block copolymer is prepared by copolymerizing at least two sets of monomer components different in composition in the presence of a polyvalent (at least trivalent) mercaptan compound. Over a temperature width of at least 90°C in the range of -50°C to 150°C, the loss tangent ( $\tan\delta$ ) of the block copolymer is 0.3 or higher. The block copolymer contains 55 wt.% or higher repeating units derived from a (meth)acrylic monomer, the total repeating unit content being 100 wt.%.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] While it is the acrylic block copolymer which comes to give 2 or more sets of monomer components of a different presentation a polymerization reaction under existence of the multiple-valued mercaptans more than trivalent and a loss tangent ( $\tan \delta$ ) is -50-150 degrees C The repeat unit which is 0.3 or more and constitutes this acrylic block copolymer over temperature width of face of 90 degrees C or more The acrylic block copolymer characterized by the repeat unit formed of an acrylic (meta) monomer being 55 % of the weight or more if all repeat units are made into 100 % of the weight.

[Claim 2] It is the acrylic block copolymer which comes to give 2 or more sets of monomer components of a different presentation a polymerization reaction under existence of the multiple-valued mercaptans more than trivalent. The maximum difference of the glass transition point on count of each polymer obtained when 2 or more sets of monomer components of a presentation carry out the polymerization of each monomer component is 130-200 degrees C. this -- \*\* -- This acrylic block copolymer is 35 - 65% of the weight of the rate that the weight of the \*\*\*\*\* component first given to a polymerization reaction occupies to 100 % of the weight of AUW of all monomer components. The acrylic block copolymer characterized by obtaining as indispensable \*\*\*\*\* which gives the different following monomer component from the monomer component first given to the polymerization reaction to a polymerization reaction while the conversion of the monomer component first given to the polymerization reaction is less than 45%.

[Claim 3] When it is the constituent for sound deadeners which comes to contain an acrylic block copolymer according to claim 1 or 2 and the content of this acrylic block copolymer makes this constituent for sound deadeners 100 % of the weight, it is the constituent for sound deadeners characterized by being 10 % of the weight or more.

[Claim 4] It is the manufacture approach of the acrylic block copolymer which comes to contain the \*\*\*\*\* reaction process which gives 2 or more sets of monomer components of a different presentation to a polymerization reaction under existence of the multiple-valued mercaptans more than trivalent. The maximum difference of the glass transition point on count of each acrylic polymer obtained when 2 or more sets of monomer components of a presentation carry out the polymerization of each monomer component ( $T_g$ ) is 130-200 degrees C. this -- \*\* -- The weight of the monomer component from which the polymer with which  $T_g$  on count becomes 50 degrees C or more is obtained is 35 - 65% of the weight of the rate of occupying to 100 % of the weight of AUW of all monomer components. This polymerization reaction process The manufacture approach of the acrylic block copolymer characterized by performing as indispensable \*\*\*\*\* which gives the different following monomer component from the monomer component first given to the polymerization reaction to a polymerization reaction while the conversion of the \*\*\*\*\* component first given to a polymerization reaction is less than 45%.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the manufacture approach of the constituent for sound deadeners containing an acrylic block copolymer and this acrylic block copolymer, and an acrylic block copolymer.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** The constituent for sound deadeners is a constituent which forms the high-damping material used in order to avoid that faults, such as destruction and damage, arise in an equipment, a building, etc. by transfer of vibration, for example, it is used as the constituent which forms the sheet of rubber or an asphalt system, or a coating, and also it is applied as a resin constituent for forming a sandwiches steel plate etc. In usual, the high-damping material formed from such a constituent for sound deadeners can be constituted considering polymeric materials as indispensable, can absorb the vibrational energy from the outside using internal friction by the viscoelastic property of polymeric materials, and can demonstrate the vibration-deadening engine performance by changing into heat energy and attenuating vibration.

**[0003]** By the way, in order to show the highest energy-absorbing effectiveness in the glass transition point (T<sub>g</sub>) field of polymeric materials, the temperature requirement which demonstrates the viscoelastic property of a high-damping material by this was decided by such constituent for sound deadeners, and crossing to large temperature requirements other than T<sub>g</sub> field, and demonstrating the high vibration-deadening engine performance had with it the problem of being difficult. If the temperature requirement which can demonstrate the vibration-deadening engine performance is wide, since the high vibration-deadening engine performance can be demonstrated under various environmental conditions, it will become possible to make it apply broadly in various kinds of fields, such as an automobile, a building, a vessel, and electrical and electric equipment, for example.

**[0004]** In JP,5-272588,A, two kinds of macromolecules while T<sub>g</sub> is -10-40 degree C are compound-ized, the sound deadener which added the filler is indicated, and the aqueous resin dispersant which comes to contain in JP,9-111132,A two kinds of heart-husks type complex particles which have the core (core part) from which it differs while T<sub>g</sub> is -10-50 degree C, and the polymer particle which has specific T<sub>g</sub> is indicated. However, with these techniques, the problems without enough and thermal resistance that the production process of compound-izing of a macromolecule is complicated and that it was uneconomical were in the top where the temperature requirement which shows the vibration-deadening engine performance in practical temperature is narrow.

**[0005]** It is indicated that the vibration-deadening engine performance which was excellent when a photograph INIFATA polymer was a homopolymer or a random copolymer is shown in the Patent Publication Heisei No. 505431 [ seven to ] official report about the ultraviolet-rays hardenability acrylate pressure sensitive adhesive constituent which used the photograph INIFATA polymer. However, a production process is complicated and there was a problem that the photograph INIFATA polymer obtained became expensive. Furthermore, there was room of the device for making it apply

broadly in various kinds of fields by raising the mechanical physical properties of a photograph INIFATA polymer.

[0006] The acrylic block copolymer formed from the styrene system or (meta) the acrylic block whose Tg is 50 degrees C or more, and the acrylic block whose Tg is 30 degrees C or less (meta) (meta) is indicated by JP,6-287253,A. However, when Tg of each block is separated, the vibration-deadening engine performance in the intermediate-temperature field is inferior, when Tg of each block is near, the vibration-deadening engine performance by the side of low temperature and an elevated temperature will be inferior, and there was room of the device for crossing to a large temperature requirement and demonstrating the high vibration-deadening engine performance. furthermore, the polymer currently indicated here -- a jib -- it was lock structure and was what is inferior to mechanical physical properties as compared with the block polymer which has triblock structure, the star type block structure, and the multi-block structure.

[0007] It is indicated by JP,5-125252,A that the high vibration-deadening engine performance is shown in the triblock copolymer which has a vinyl aromatic compound polymer block, the polymer (\*\*) block of conjugated diene, and the taper block that a vinyl aromatic compound increases gradually among a vinyl aromatic compound and conjugated diene, and its hydrogenation object in a -50-80-degree C temperature requirement about vibration deadening and the constituent for insulators which blended the softener, the binder, and the bulking agent. However, the triblock copolymer was the structure of having a double bond, since the hydrogenation object also had a residual double bond, thermal resistance and weatherability were not enough and there was room of the device for making it apply broadly in various kinds of fields by fully raising such fundamentality ability.

[0008] It is indicated by carrying out the polymerization of the low Tg component to JP,4-312238,A previously, and performing an acrylic emulsion polymerization to it under existence of diene system rubber about the graft polymer obtained by subsequently dropping two steps of high Tg components that the shock resistance in the low temperature of the graft polymer obtained improves. However, in this graft polymer, since it was a random copolymer, neither the vibration-deadening engine performance nor a mechanical strength was enough, and when an emulsion polymerization was performed, there was a problem that a production process is complicated and that it was uneconomical.

[0009] A multiple-valued mercaptan is used for JP,8-188631,A, and it is indicated that functionality, such as a mechanical strength, can be raised without starting phase separation about the thermoplastic addition polymer from which the presentation of a copolymer part is changing continuously though it is a block polymer. However, although the copolymer part was constituted from this thermoplastic addition polymer by the hard component and the software component, since the hard component ran short of the hard components currently indicated with 30% of polymer, the cohesive force of a polymer was insufficient, and the room of amelioration was in the vibration-deadening engine performance and mechanical physical properties. Furthermore, the temperature requirement where a hard component shows the vibration-deadening engine performance which Tg of the software component used by the polymerization raised with -19 degree C, and came out, and the Tg range of a polymer became 0-85 degrees C for a certain reason, and was excellent in this polymer although 50% of polymer was also indicated, i.e., the temperature requirement where  $\Delta$  shows 0.3 or more, was only the bottom of 5-90 degrees C and a comparatively hot environment. Therefore, in order to obtain the polymer in which the vibration-deadening engine performance which was more excellent also in the bottom of a low-temperature environment is shown, the device was needed further. Furthermore, although 50% of the hard component was constituted from this polymer by styrene, when styrene was used by the polymerization, since chain transfer was intense, the fault that it was bad and the vibration-deadening engine performance and mechanical physical properties could not improve easily also had the generation effectiveness of block polymer. With the technique indicated by JP,8-188631,A, there was room of the device for crossing to a large temperature requirement and demonstrating the high vibration-deadening engine performance like the above.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of the above, this invention is crossed to a broad

temperature requirement, always shows the vibration-deadening engine performance more than fixed, and aims at offering the constituent for sound deadeners containing the acrylic block copolymer which can be made to apply broadly in various kinds of fields, and this acrylic block copolymer, and the manufacture approach that this acrylic block copolymer is efficiently [ easily and ] producible.

[0011]

[Means for Solving the Problem] While this invention is an acrylic block copolymer which comes to give 2 or more sets of monomer components of a different presentation a polymerization reaction under existence of the multiple-valued mercaptans more than trivalent and a loss tangent ( $\tan\delta$ ) is -50-150 degrees C The repeat unit which is 0.3 or more and constitutes the above-mentioned acrylic block copolymer over temperature width of face of 90 degrees C or more When all repeat units are made into 100 % of the weight, the repeat unit formed of an acrylic (meta) monomer is the acrylic block copolymer which is 55 % of the weight or more.

[0012] The time that this invention person etc. examines many things about the polymeric materials which show the vibration-deadening engine performance, It first notes that the loss tangent ( $\tan\delta$ ) in dynamic viscoelasticity measurement serves as a guide of the vibration-deadening engine performance of polymeric materials. Moreover, by specifying the property shown by  $\tan\delta$  also paying attention to an acrylic block copolymer being suitable as polymeric materials which show the vibration-deadening engine performance, and specifying the configuration of the repeat unit of an acrylic block copolymer It found out that it could consider as the constituent for sound deadeners which can be made to apply broadly in various kinds of fields, and hit on an idea for the above-mentioned technical problem to be splendidly solvable. Moreover, if the glass transition point ( $T_g$ ) of the block chain of an acrylic block copolymer is changed continuously or gradually, it will also find that the property shown by  $\tan\delta$  can be carried out as a request, and this invention will be reached. Below, this invention is explained in full detail.

[0013] The acrylic block copolymer of this invention is an acrylic block copolymer which comes to give 2 or more sets of monomer components of a different presentation a polymerization reaction under existence of the multiple-valued mercaptans more than trivalent, and while a loss tangent ( $\tan\delta$ ) is -50-150 degrees C, it is 0.3 or more over temperature width of face of 90 degrees C or more. An acrylic block copolymer means the block copolymer formed of the monomer component which makes an acrylic (meta) monomer indispensable.

[0014] It is [ be / it / under / this / specification / setting ] the semantics of one monomer component constituted by one sort or two sorts or more of monomers in 1 set in 2 or more sets of monomer components. Moreover, when 2 or more sets of monomer components of a different presentation mean using at least 2 sets of different monomer components, for example, it uses 3 or more sets of monomer components, there may be combination one group and other one group of whose are the same monomer components, and there may not be such a combination.

[0015] In this invention, a loss tangent ( $\tan\delta$ ) is used as an index which shows the vibration-deadening engine performance of polymeric materials. A loss tangent ( $\tan\delta$ ) is a value which is acquired by dynamic viscoelasticity measurement and acquired by  $\tan\delta$  (ing) a loss modulus with a storage modulus. The value of  $\tan\delta$  becomes so large that the rate of having made the elastic modulus losing is large. Since it is making an elastic modulus lose, i.e., damping, the vibration-deadening engine performance will be excellent, so that the value of  $\tan\delta$  is large. In addition, specifically, the frequency of 10Hz, 0.2% of strains, the approach of measuring by part for programming-rate/of 3 degrees C, etc. are applied suitably, using the dynamic viscoelasticity measuring instrument "RDAII" (trade name) by the REOMETO Rix Far East company as a measuring method of dynamic viscoelasticity.

[0016] While the above-mentioned loss tangent ( $\tan\delta$ ) is -50-150 degrees C, two kinds indicated following (1) and (2) in the  $\tan\delta$  curve which plotted  $\tan\delta$  [ in / that it is 0.3 or more / for temperature / the temperature ] at the axis of ordinate on an axis of abscissa of cases are meant over temperature width of face of 90 degrees C or more.

(1) When the temperature width of face whose  $\tan\delta$  is 0.3 or more includes 90 degrees C or more

continuously.

(2) Although the temperature width of face whose  $\tan\delta$  is 0.3 or more is discontinuous and there is, when the sum total of the temperature width of face two or more  $\tan\delta$  of whose is 0.3 or more includes 90 degrees C or more. [ two or more ]

[0017] As an example in the above (1),  $\tan\delta$  increases, 0.3 is exceeded at -20 degrees C, for example, and the case where it is 0.3 or more continuously etc. is mentioned to 80 degrees C. In this case, while  $\delta$  is -20-80 degree C of  $\tan(s)$ , it is 0.3 or more over temperature width of face of 100 degrees C. It may not be limited especially as a configuration of a  $\tan\delta$  curve, for example, the increment in monotone may be carried out, you may decrease from the middle, and increase and decrease may be repeated repeatedly.

[0018] As an example in the above (2), the  $\tan\delta$  curve increases, and 0.3 is exceeded at -20 degrees C, and it decreases after that, becomes less than 0.3 at 30 degrees C, it increases again, for example, 0.3 is exceeded at 50 degrees C, and the case where it becomes 0.3 or more to 100 degrees C etc. is mentioned. In this case, while  $\delta$  is -20-30 degree C of  $\tan(s)$ , and 50-100 degrees C, it is 0.3 or more over 50 degrees C [ temperature width of face of 50 degrees C, and ] a total of 100 degrees C. It is not limited especially like the case of the above (1) as a configuration of a  $\tan\delta$  curve.

[0019] When the vibration-deadening engine performance is uniformly called for at all the temperature between -50-150 degrees C the above (1) and in the case of (2), preferably, the vibration-deadening engine performance in a certain specific temperature requirement is especially strong, the case of (1) is demanded, and, sometimes, the vibration-deadening engine performance of other temperature requirements has the to some extent desirable case of (2).

[0020] While  $\delta$  is -30-130 degree C of  $\tan(s)$  in an acrylic block copolymer in this invention, it is desirable that it is 0.3 or more over temperature width of face of 100 degrees C or more. More preferably, while  $\delta$  is -30-110 degree C of  $\tan(s)$ , it is 0.3 or more over temperature width of face of 110 degrees C or more. Most preferably, while  $\delta$  is -30-150 degree C of  $\tan(s)$ , it is 0.5 or more over temperature width of face of 110 degrees C or more. Moreover, when the part which becomes 0.3 or more in a temperature requirement 0 degree C or less is contained, it is desirable, when the part which becomes 0.4 or more is contained, it is still more desirable, and it is desirable especially when the part which becomes 0.5 or more is contained.

[0021] When the repeat unit which constitutes the acrylic block copolymer of this invention makes all repeat units 100 % of the weight, the repeat unit formed of an acrylic (meta) monomer is 55 % of the weight or more. Fundamentality ability, such as the thermal resistance of an acrylic block copolymer and weatherability, will fall that it is less than 55 % of the weight. More preferably, it is 70 % of the weight or more, and is 90 % of the weight or more still more preferably.

[0022] It will not be limited especially if it is \*\*\*\*\* given to a polymerization reaction under existence of the multiple-valued mercaptans more than trivalent as an approach of manufacturing the acrylic block copolymer of this invention, using 2 or more sets of monomer components of a different presentation. It is most suitable to manufacture as simplest technique, so that it may state below.

[0023] This invention is an acrylic block copolymer which comes to give 2 or more sets of monomer components of a different presentation a polymerization reaction under existence of the multiple-valued mercaptans more than trivalent again. The maximum difference of the glass transition point on count of each polymer obtained when 2 or more sets of monomer components of a presentation different the account of a top carry out the polymerization of each monomer component is 130-200 degrees C. The above-mentioned acrylic block copolymer is 35 - 65% of the weight of the rate (preferably) that the weight of the \*\*\*\*\* component first given to a polymerization reaction occupies to 100 % of the weight of AUW of all monomer components. The conversion of the monomer component which is 43 - 57 % of the weight, and was first given to the polymerization reaction still more preferably 40 to 60% of the weight is less than (preferably) 45%. While being 20 - 40%, the monomer component first given to the polymerization reaction is also the acrylic block copolymer obtained considering \*\*\*\*\* which gives the different following monomer component to a polymerization reaction as indispensable. It is possible to cross to a broad temperature requirement, and for the vibration-deadening engine

performance more than fixed to always be shown, and to make it apply broadly in various kinds of fields from having the block chain to which the glass transition point (Tg) was changed continuously or gradually in such an acrylic block copolymer.

[0024] The glass transition point on count of the polymer obtained when the polymerization of the monomer component is carried out into this specification (Tg) means the calculated value calculated from following type \*\*, when the monomer component A comes to contain Monomers A1, A2, ..., An.

[0025]

$1/TgA = (a1 / 100) \times (1/TgA1) + (a2 / 100) \times (1/TgA2) + \dots$  The inside of a  $+(an/100) \times (1/TgAn)$  \*\* type, and TgA Tg on count of the polymer obtained by carrying out the polymerization of the monomer component A (K) is expressed. a1, and a2, ..., an Weight % of Monomers A1, A2, ..., An is expressed using a monomer component as 100 % of the weight. Namely,  $A1+A2+\dots+An$  is 100 % of the weight. TgA1, TgA2, ..., TgAn express Tg (K) of the homopolymer of Monomers A1, A2, ..., An. Moreover, TgA of the monomer component A from which the polymer which has highest Tg is obtained in 2 or more sets of monomer components of a presentation which is different that the maximum difference of Tg on count of each polymer obtained when the polymerization of each monomer component is carried out is 130-200 degrees C TgB of the monomer component B from which the polymer which has lowest Tg is obtained I hear that there are 130 degrees C - 200 degrees C of differences, and there are. For example, if Tg(s) on count of the polymer obtained when the polymerization of the monomer components A, B, and C is carried out, respectively are 100 degrees C, 50 degrees C, and -50 degrees C, the maximum difference of Tg on count is 150 degrees C between A-C. About especially the difference between A-B (50 degrees C) and between B-C (100 degrees C), it is desirable to make it be the same as that of the case where 3 or more sets of monomer components which it is not limited and were mentioned above are used.

[0026] In the above-mentioned acrylic block copolymer, two points, the following (b) and (b), are mentioned as a reason Tg of a block chain will change continuously or gradually. Namely, while the monomer presentation in a (b) polymerization system changes continuously or gradually, when a polymerization advances From that the block chain formed from various monomer presentations arises, and Tg(s) of each polymer obtained from 2 sets of monomer components of a different presentation at least among each monomer component used (b) differing The block copolymer from which Tg of the block chain to generate changed continuously or gradually will be obtained at the same time a monomer presentation changes like (b).

[0027] If distribution of Tg of a block polymer is broad in order that vibrational energy may be absorbed well, namely, tandelta may show a large value in a temperature requirement with the block chain near each Tg with which Tg(s) differ as a reason the block copolymer from which Tg of the above-mentioned block chain changed continuously or gradually will be brought into a broad temperature requirement, and will always show the vibration-deadening engine performance more than fixed, it is because tandelta shows a large value in so broad a temperature requirement. Moreover, the vibration frequency of the energy which can absorb a polymer changes with the maneuverability of a polymer. The maneuverability of a polymer has the close relation to Tg, and generally, the higher polymer of Tg has worse maneuverability and it is [ maneuverability ] better. [ of the lower polymer of Tg ] Therefore, since the block copolymer from which Tg of a block chain changed continuously as mentioned above can absorb the energy of the vibration frequency according to the maneuverability of each block chain, it becomes possible [ absorbing vibration of various vibration frequency, such as 10-500 etc.Hz, for example ].

[0028] While a loss tangent (tandelta) is -50-150 degrees C in the above-mentioned acrylic block copolymer, it is desirable that it is 0.3 or more over temperature width of face of 90 degrees C or more. It can be performed more certainly that this crosses to a broad temperature requirement and the vibration-deadening engine performance more than fixed is always shown. Moreover, the same [ with having mentioned above ] as a repeat unit which constitutes an acrylic block copolymer, although various kinds of monomers can be used as a monomer which will constitute an acrylic block copolymer, when all repeat units are made into 100 % of the weight, it is desirable that the repeat unit formed of an



acrylic (meta) monomer is 55 % of the weight or more. This becomes the thing excellent in fundamentality ability, such as the thermal resistance of an acrylic block polymer, and weatherability, and making it apply broadly in various kinds of fields, such as an automobile, a building, a vessel, and electrical and electric equipment, can be performed more certainly.

[0029] When obtaining the above-mentioned acrylic block copolymer, in order to consider as the block polymer in which the tandelta curve more than fixed is continuously shown like the above (1), it is desirable that a monomer component is dropped duly and it is made to advance a polymerization at the process of a polymerization while a monomer component is dropped duly. Moreover, in order to obtain the block polymer in which a discontinuous tandelta curve is shown like the above (2), it is desirable to perform a polymerization by the technique of, interrupting dropping of the dropped monomer component on the way for example, advancing a polymerization for a while, and starting dropping again after that. If it does in this way, since presentation change of a polymerization system becomes discontinuous, the presentation of the block chain to generate will serve as discontinuity and distribution of Tg of a block chain will become discontinuous, it becomes discontinuous [ a tandelta curve ].

[0030] It is not limited especially as the above-mentioned (meta) acrylic monomer. For example, carboxyl group content (meta) acrylic monomer; (meta) acrylic-acid hydroxyethyl, such as an acrylic acid (meta), (Meta) hydroxy group content (meta) acrylic monomers [, such as acrylic-acid hydroxypropyl, ]; (meta) -- glycidyl group content (meta) acrylic monomers [, such as metaglycidyl acrylate, ]; (meta) -- acrylic-acid methoxy ethyl -- Alkoxy alkyl ester group content (meta) acrylic monomers, such as acrylic-acid ethoxyethyl; (meta) A methyl acrylate, (Meta) An ethyl acrylate, butyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) cyclohexyl, (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid (meta) n-octyl, (Meta) The acrylic monomer which has the alkyl ester group of the carbon atomic numbers 1-30, such as acrylic-acid lauryl and acrylic-acid (meta) stearyl, (meta); (Meta) One sort, such as JI (meta) acrylic monomers, such as JI (meta) acrylic-acid tetraethylene glycol, or two sorts or more are mentioned. the inside of these (meta) acrylic monomer -- the operating weight of a JI (meta) acrylic monomer -- 100 % of the weight of total monomer weight -- since the cohesive force of a polymer increases that it is 0.2 - 2 % of the weight preferably according to bridge formation and the vibration-deadening engine performance and mechanical physical properties improve 0.1 to 10% of the weight, it is desirable.

[0031] As repeat units other than the repeat unit formed of the above-mentioned (meta) acrylic monomer, the repeat unit formed from one sort of an acrylic monomer and a monomer which can be copolymerized (meta) which is indicated below, or two sorts or more is mentioned, for example. The styrene monomer represented by alpha methyl styrene, vinyltoluene, styrene, etc.; The methyl vinyl ether, Vinyl ether system monomers, such as ethyl vinyl ether and isobutyl vinyl ether; A fumaric acid, The monoalkyl ester of a fumaric acid, the dialkyl ester of a fumaric acid, The monoalkyl ester of a maleic acid and a maleic acid, the dialkyl ester of a maleic acid, Unsaturated carboxylic acid, such as monoalkyl ester of an itaconic acid and an itaconic acid, and dialkyl ester of an itaconic acid, and ester of those; (meta) Acrylonitrile, A butadiene, an isoprene, a vinyl chloride, a vinylidene chloride, vinyl acetate, a vinyl ketone, vinylpyridine, vinyl pyrrolidone, vinylcarbazole, etc. However, if it is that of a lifting or a cone and chain transfer is used so much, the generation effectiveness of block polymer will fall, and the vibration-deadening engine performance and mechanical physical properties of styrene may be unable to improve easily. As for the operating weight of styrene, it is desirable that it is [ of 100 % of the weight of total monomer weight ] 0 - 20 % of the weight preferably zero to 30% of the weight.

[0032] Although 2 or more sets of monomer components of a different presentation are used in order to obtain the above-mentioned acrylic block copolymer, it has broad Tg distribution as the maximum difference of Tg on count of each polymer obtained when the polymerization of each monomer component is carried out is 130 degrees C or more, and the polymer in which the vibration-deadening engine performance is shown in a large temperature requirement will be obtained. Moreover, if it exceeds 200 degrees C, it will be hard coming to prepare 2 or more sets of monomer components of a different presentation. More preferably, it is 130-180 degrees C, and is 150-180 degrees C still more preferably. It is desirable that Tg on count of 1 set which Tg on count of the polymer obtained, for

example as a gestalt with 2 or more sets of desirable monomer components of such a different presentation when the polymerization of the monomer component is carried out becomes -below 20 degrees C (253K), and the polymer obtained when the polymerization of the monomer component is carried out presupposes that the others which become more than 70 degree C (343K) are indispensable 1 set. It is suitable to set up so that it may become the maximum difference of Tg in 2 or more sets of monomer components of a different presentation used in order that the difference of Tg in 2 sets of such monomer components may obtain an acrylic block copolymer. The account of a top moreover, in using the 3rd set of monomer components other than 2 sets of monomer components of a different presentation It is desirable to set up so that it may become near the middle of Tg on count of each polymer obtained when the polymerization of 2 sets of monomer components of a presentation which is not limited especially as Tg on count of the polymer obtained when the polymerization of the 3rd set of monomer components is carried out, for example, is different the account of a top is carried out, respectively. furthermore, in using the 4th set of monomer components The difference of Tg of the monomer component used as the monomer component used as lowest Tg, and Tg low to the 2nd, It is desirable to set up so that each of the difference of Tg of the monomer component used as the monomer component which serves as low Tg the 2nd, and Tg low to the 3rd, and the difference of Tg of the monomer component used as the monomer component used as Tg low to the 3rd and highest Tg may become equal. It is also the same as when using 5 or more sets of monomer components.

[0033] When each monomer component is made into 100 % of the weight, as for each monomer component in 2 or more sets of monomer components of a different presentation used in order to obtain the above-mentioned acrylic block copolymer, it is desirable that it is the monomer component which contains an acrylic (meta) monomer 55% of the weight or more. It is 80 % of the weight or more most preferably.

[0034] As an example of the monomer component which Tg on count of the above-mentioned polymer becomes below -20 degrees C (253K) at least, the monomer component constituted by one sort, such as an ethyl acrylate, butyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate, or two sorts or more is mentioned. Moreover, as an example of the monomer component from which Tg on count of the above-mentioned polymer becomes more than at least 70 degree C (343K), the monomer component constituted by one sort, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, a methyl methacrylate, methacrylic-acid isopropyl, and cyclohexyl methacrylate, or two sorts or more is mentioned. Furthermore, if the combination of a desirable monomer component is mentioned especially, the combination of the monomer component which uses as a principal component the monomer component which uses butyl acrylate as a principal component, and a methyl methacrylate, the combination of the monomer component which uses as a principal component the monomer component which uses 2-ethylhexyl acrylate as a principal component, and a methyl methacrylate, and the combination of the monomer component which uses as a principal component the monomer component which uses 2-ethylhexyl acrylate as a principal component, and cyclohexyl methacrylate are mentioned.

[0035] As a desirable polymerization gestalt for obtaining the above-mentioned acrylic block copolymer, it is a radical polymerization, and solution polymerization and a bulk polymerization are desirable especially. This can make a homogeneous block polymer easy to obtain. As the block structure of the above-mentioned acrylic block copolymer, when triblock structure, the star type block structure, and a JI (meta) acrylic monomer and various cross linking agents are used, the multi-block structure from which these various block structures join together, and are acquired is mentioned, for example. It is desirable that they are the star type block structure and the multi-block structure which the star type block structure combined also in these. The star type block structure and the reason nil why the multi-block structure is desirable are that it becomes the thing excellent in mechanical physical properties since block effectiveness becomes good. It is the star type block structure and its multi-block structure, and by becoming that from which Tg of each block chain changed continuously or gradually, the vibration-deadening nature which was excellent in the large temperature requirement is shown, and mechanical physical properties are also most excellent. Moreover, it is desirable when the star type block structure is acquired by the polymerization using a tetravalent multiple-valued mercaptan.

[0036] As molecular weight of the above-mentioned acrylic block copolymer, it is desirable that weight average molecular weight is 10000-1 million for example. When there is a possibility that an acrylic block copolymer may be inferior to a mechanical strength or thermal resistance in it being less than 10000 and 1 million is exceeded, there is a possibility that un-arranging may arise in respect of molding workability, coating nature, etc. More preferably, it is 50000-500000 and such an acrylic block copolymer becomes what was very excellent also in which point of a mechanical strength, thermal resistance, molding workability, and coating nature. The above-mentioned weight average molecular weight means what is called for as standard polystyrene conversion with gel permeation chromatography (gel permeation chromatography, GPC).

[0037] About the transparency of the above-mentioned acrylic block copolymer, it may be transparent or may be opaque. Moreover, about the acrylic block-copolymer constituent which added various additives etc. to the above-mentioned acrylic block copolymer, similarly, it may be transparent or may be opaque. As criteria which distinguish whether it is transparent or opaque, if it distinguishes with parallel ray permeability for example, parallel ray permeability is transparent in it being 80% or more, and it is opaque in parallel ray permeability being less than 80%. In an acrylic block copolymer, when the compatibility of each block chain is not enough, or when bridge formation beyond a fixed limit is given, it may become opaque.

[0038] This invention is a constituent for sound deadeners which comes to contain the above-mentioned acrylic block copolymer further, and the content of the above-mentioned acrylic block copolymer is also the constituent for sound deadeners which is 10 % of the weight or more, when the above-mentioned constituent for sound deadeners is made into 100 % of the weight. The vibration-deadening engine performance of the high-damping material formed from the constituent for sound deadeners as it is less than 10 % of the weight will not become enough. It is 30 % of the weight or more, and more preferably, it is 50 % of the weight or more, and is 80 % of the weight or more. In such a constituent for sound deadeners, an acrylic block copolymer may use one sort and may use two or more sorts.

[0039] although the above-mentioned constituent for sound deadeners may contain only the acrylic block copolymer which is an indispensable component -- the need -- responding -- other components -- one sort -- or two or more sorts may be included. As a component besides the above, for example Various synthetic-rubber; polymethyl methacrylates, such as a natural rubber; styrene butadiene rubber, Various synthetic resin, such as polystyrene, polyolefine, and polyester; A styrene-butadiene-styrene block copolymer, various thermoplastic-elastomer,, such as an ethylene-ethyl acrylate copolymer, -- bitumen matter [, such as asphalt, ]; -- graphite -- Various fillers, such as a mica, carbon black, a calcium carbonate, talc, and clay; A natural fiber, Various oil, such as various plasticizer; silicone oils, such as various fiber; phthalic-acid octyls, such as a synthetic fiber, a glass fiber, and a metal fiber, and process oil; various flameproofing agents, such as a phosphoric-acid system flameproofing agent, a bromine system flameproofing agent, and an antimony trioxide, etc. are mentioned.

[0040] As a weight rate that a component besides the above occupies in the constituent for sound deadeners of this invention, if the constituent for sound deadeners is made into 100 % of the weight, it will become less than 90 % of the weight. Since an acrylic block copolymer decreases too much that it is 90 % of the weight or more, the vibration-deadening engine performance will fully be demonstrated. It is less than 70 % of the weight, and still more preferably, it is less than 50 % of the weight, and is less than 20 % of the weight most preferably.

[0041] the constituent for sound deadeners of this invention -- again -- the need -- responding -- various cross linking agents -- one sort -- or two or more sorts may be included. As such a cross linking agent, the compound which has two or more hindered amino groups is mentioned into molecules, such as various metal cross linking agent; tetrakis (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) 1, 2, and 3, such as various multifunctional-compound; zinc oxides, such as a diepoxy compound and a diisocyanate compound, zinc acetate, magnesium acetate, aluminium acetate, and zinc stearate, and 4-butanetetra-carboxylate (a trade name "ADEKA stub LA-57", Asahi Denka Kogyo K.K. make), for example. If such a cross linking agent is used, the vibration-deadening engine performance and mechanical physical properties will improve by constructing a bridge over a polymer.

[0042] In using the above-mentioned cross linking agent, a functional group combinable with the above-mentioned cross linking agent is needed in the above-mentioned acrylic block copolymer. When the compound which is not limited especially as the combination, for example, has a diepoxy compound, various metal cross linking agents, and a hindered amino group as a cross linking agent is used, it is desirable to make it an acrylic block copolymer have a carboxyl group. Moreover, when a diisocyanate compound is used as a cross linking agent, it is desirable to make it an acrylic block copolymer have a hydroxyl group.

[0043] As a weight rate that the above-mentioned cross linking agent occupies in the constituent for sound deadeners of this invention, when the constituent for sound deadeners is made into 100 % of the weight, it is desirable to consider as less than 50 % of the weight. When it exceeds 50 % of the weight, the constituent for sound deadeners becomes hard too much, and there is a possibility of being hard that it may come to absorb vibrational energy. More preferably, it is less than 30 % of the weight, and is less than 20 % of the weight still more preferably.

[0044] It is not limited especially as a use gestalt of the constituent for sound deadeners of this invention, for example, the gestalt which, and makes the shape of a sheet, sticks on various base materials or is inserted between members is mentioned. [ carrying out a spray coating cloth to various base materials ] Although it will not be limited especially as thickness of the high-damping material formed from the constituent for sound deadeners of this invention but will be suitably chosen according to the purpose, it will use by 1 micrometer - 10cm usual. It is not limited especially as the various above-mentioned base materials or a member, for example, metal plates, such as various steel plates, various plywoods, a gypsum plate, various resin plates, a fiber strengthening resin plate, a cement product, precast concrete, a mortar product, etc. can be used.

[0045] And it is the manufacture approach of the acrylic block copolymer which comes to contain the \*\*\*\*\* reaction process which gives 2 or more sets of monomer components of a different presentation to a polymerization reaction under existence of the multiple-valued mercaptans more than trivalent. this invention -- The maximum difference of the glass transition point on count of each acrylic polymer obtained when 2 or more sets of monomer components of a presentation different the account of a top carry out the polymerization of each monomer component (Tg) is 130-200 degrees C. The weight of the monomer component from which the polymer with which Tg on count becomes 50 degrees C or more is obtained is 35 - 65% of the weight of the rate of occupying to 100 % of the weight of AUW of all monomer components. The above-mentioned polymerization reaction process While the conversion of the \*\*\*\*\* component first given to a polymerization reaction is less than 45%, the monomer component first given to the polymerization reaction is also the manufacture approach of the acrylic block copolymer performed considering \*\*\*\*\* which gives the different following monomer component to a polymerization reaction as indispensable.

[0046] The compound which made the hydrogen sulfide add to the compound; multiple-valued epoxy compound which has three or more sulfhydryl groups, such as a polyester ghost; TORICHIO glycerol of the compound which is not limited especially as multiple-valued mercaptans more than trivalent [ above-mentioned ], for example, has three or more hydroxyl groups, such as trimethylol propane, such as pentaerythritol tetrakis thioglycolate (PETG), and pentaerythritol, and the mercaptans which have a carboxyl group; the mercaptoethanol esterification object of a multiple-valued carboxylic acid etc. is mentioned. These may be used independently and may use two or more sorts together. It is pentaerythritol tetrakis thioglycolate (PETG) which is tetravalent mercaptans most preferably also in these. The block copolymer which the generation effectiveness of an acrylic block copolymer becomes it high that they are tetravalent mercaptans, and has star type structure will be obtained. Since the molecular weight of the acrylic block copolymer to generate serves as suitable range as amount of such mercaptans used, it is desirable to consider as 0.1 - 10 % of the weight to 100 % of the weight of all monomer components.

[0047] As a monomer used at the polymerization reaction process in the manufacture approach of the above-mentioned acrylic block copolymer, it is the same with having mentioned above, for example, one sort, such as an acrylic acid (meta), acrylate (meta), diacrylate, and a styrene system monomer, or

two sorts or more are mentioned, and when all the repeat units of the acrylic block copolymer to generate are made into 100 % of the weight, it is desirable to set up so that the repeat unit formed of an acrylic (meta) monomer may become 55 % of the weight or more. Moreover, it is the same with having mentioned the desirable polymerization gestalt above, and they are solution polymerization and a bulk polymerization. It is simple for it not to be limited especially as polymerization equipment, for example, to use a tank reactor, a tubing type reactor, a cast polymerization, a notes form polymerization, etc., and it is desirable.

[0048] It is desirable to consider as -100-200 degrees C as polymerization temperature at the above-mentioned polymerization reaction process. Since it can manufacture economically with a simple facility more preferably, it is considering as 50-150 degrees C. Moreover, it is not indispensable to use an initiator. For example, in the case where a polymerization is performed at an elevated temperature, it is because an acrylic block copolymer can be manufactured only by the thermal polymerization of a monomer component and mercaptans, without using an initiator. On the other hand, a polymerization may be performed using a general azo system initiator or a peroxide system initiator. As such an initiator, 2 and 2'-azobis (2-methyl butyronitrile), benzoyl peroxide, etc. are mentioned, for example. These may be used independently and may use two or more sorts together.

[0049] In the manufacture approach of the above-mentioned acrylic block copolymer, three points, next (Ha), (d), and (e), are mentioned the most important in order to do the operation effectiveness of this invention so. Namely, (Ha), the thing for which 2 or more sets of monomer components of a different presentation from which the maximum difference of the glass transition point (Tg) of the polymer obtained when the polymerization of each monomer component is carried out becomes 130 degrees C or more are used, The weight of the \*\*\*\*\* component given to the (d) beginning at a polymerization reaction is 35 - 65% of the weight of the rate of occupying to 100 % of the weight of AUW of all monomer components, While the conversion of the monomer component given to the (e) beginning at the polymerization reaction is less than 45%, the monomer component first given to the polymerization reaction is \*\*\*\*\* which gives the different following monomer component to a polymerization reaction. A polymerization reaction process will be performed using such requirements for three points as indispensable.

[0050] In the above-mentioned polymerization reaction process, while the conversion (henceforth "initial conversion") of the \*\*\*\*\* component first given to a polymerization reaction is less than 45%, it becomes \*\*\*\*\* which gives the different following monomer component from the monomer component first given to the polymerization reaction to a polymerization reaction. When initial conversion exceeds 45%, the copolymer block chain which has in-between Tg in which the mixture of the \*\*\*\*\* component first given to a polymerization reaction and the other dropped monomer component carries out a polymerization, and which it generates will decrease, and the vibration-deadening engine performance in the temperature field will fall. Moreover, when generating the polymer block chain which has Tg with the high \*\*\*\*\* component first given to a polymerization reaction, it is desirable that initial conversion is 10% or more. In this case, since the block chain which has high Tg as initial conversion is less than 10% decreases too much, the cohesive force of an acrylic block copolymer becomes weak, and there is a possibility that a mechanical strength, vibration-deadening engine performance, etc. of a high-damping material may fall. It is 20 - 40% more preferably. In addition, initial conversion is the weight of the \*\*\*\*\* component first given to a polymerization reaction T1 It is the weight of the monomer component which carried out, among these carried out the polymerization T2 If it carries out, it can ask by  $x(T2 / T1) 100$ .

[0051] Although \*\*\*\*\* given to a polymerization reaction by dropping a monomer component at a polymerization system at the above-mentioned polymerization reaction process is desirable, as drop time, it is desirable to consider as 30 - 600 minutes for example. If dropped more quickly than 30 minutes, when the polymerization will advance at the rate of usual, only the block chain with which time amount for the block chain which has in-between Tg to generate is formed from the component near [ it will be too few and ] the mixture of the \*\*\*\*\* component first given to a polymerization reaction and the monomer component dropped at a degree will generate in a large quantity. That is, since it

becomes impossible to advance a polymerization, changing the monomer presentation in a polymerization system continuously or gradually, when the temperature width of face of Tg of an acrylic block copolymer becomes narrow, there is a possibility that operating temperature limits may become narrow.

[0052] In the above-mentioned polymerization reaction process, although 2 or more sets of monomer components of a different presentation are used, as a gestalt of 2 or more sets of monomer components of such a different presentation, it is the same with having mentioned above. Moreover, a monomer component with higher Tg on count of the polymer obtained when the polymerization of 2 or more sets of monomer components of a different presentation is carried out (A), When a polymerization is carried out and Tg on count of the polymer obtained divides into the monomer component (B) of the lower one, as weight rate [ of a monomer component (A) and a monomer component (B) ] (A)/(B), it is 35 / 65 - 65/35, and is 40 / 60 - 60/40 still more preferably. (A) It becomes easy to make the block chain which has each Tg from Tg of such a high side that / (B) is close to 50/50 to Tg of a low side generate uniformly. In addition, it is desirable to divide all the monomer components whose Tg(s) on count of the polymer obtained when Tg on count of the polymer obtained when a polymerization is carried out uses as a monomer component (A) all the monomer components that are 50 degrees C or more and carries out a polymerization in order to divide into a monomer component (A) and a monomer component (B) for example, are less than 50 degrees C as a monomer component (B). a monomer component (A) and (B) -- the rate near 50/50 -- using -- in addition -- and the polymer in which high tandelta is shown for the first time in a broad temperature requirement is obtained by making initial conversion 45% or less.

[0053] Although not limited especially as \*\*\*\*\* which gives 2 or more sets of monomer components of a presentation different the account of a top to a polymerization reaction, \*\*\*\*\* which gives first the monomer component from which the polymer which has for example highest Tg is obtained to a polymerization reaction is desirable. Tg becomes being easy to carry out specified quantity generation of the highest block chain by this, it will originate in a block chain with highest Tg existing above to some extent in an acrylic block copolymer, the cohesive force as the whole polymer will increase, and a mechanical strength, thermal resistance, etc. will improve. Moreover, \*\*\*\*\* which trickles the monomer component from which the polymer which has lowest Tg is obtained at the end, and is given to a polymerization reaction is desirable. Tg becomes being easy to carry out specified quantity generation of the lowest block chain by this, it will originate in a block chain with lowest Tg existing above to some extent in an acrylic block copolymer, the flexibility as the whole polymer will increase, and cold resistance will improve.

[0054] By the manufacture approach of the above-mentioned acrylic block copolymer, while a loss tangent (tandelta) is -50-150 degrees C, the acrylic block copolymer of this invention which is 0.3 or more can be produced easily and efficiently over temperature width of face of 90 degrees C or more. Therefore, by such manufacture approach, it can cross to a broad temperature requirement, the vibration-deadening engine performance more than fixed can always be shown, and the operation effectiveness of the acrylic block copolymer of this invention which can be made to apply broadly in various kinds of fields can be made more fully demonstrated.

[0055]

[Example] Although an example is given to below and this invention is further explained to a detail, this invention is not limited only to these examples. In addition, among an example, especially, as long as there is no notice, the "section" means the "weight section."

[0056] The monomer component (A1) which becomes the glass reactor of example 1 capacity 2L from the methyl-methacrylate (MMA) 267.3 section, the acrylic-acid (AA) 2.7 section, and the ethyl-acetate 240 section was taught, and it heated with the 90-degree C water bath under nitrogen-gas-atmosphere mind, stirring. It supplied in the place where internal temperature became fixed, having initiator covered [ which consists of the 2 and 2'-azobis (2-methyl butyronitrile) 0.6 section, the trimethylol propane tris (3-mercaptopropionate) 6.0 section, and the ethyl-acetate 30 section ] it for 5 minutes, and the polymerization was made to start.

[0057] After [ of polymerization initiation ] 60 minutes, dropping of the monomer component (B1)

which consists of the butyl acrylate (BA) 326.7 section, the AA3.3 section, and the ethyl-acetate 300 section was started, and the polymerization was advanced succeeding in the place where conversion became 31.1%. Dropping was ended after [ of polymerization initiation ] 180 minutes (after [ of dropping initiation ] 120 minutes), and the polymerization was advanced as it is. The initiator solution for aging which becomes each 240 minutes 210 minutes after polymerization initiation and after polymerization initiation from the 2 and 2'-azobis (2-methyl butyronitrile) 0.6 section and the ethyl-acetate 15 section was thrown in, and the polymerization was advanced further.

[0058] By cooling after [ of polymerization initiation ] 360 minutes, the polymerization was completed and the acrylic block-copolymer solution was obtained. The conversion at this time was 96.0%. About the obtained acrylic block copolymer, the determination of molecular weight, dynamic viscoelasticity measurement, and a hauling trial were performed by the following approach. A result is shown in Table 1.

[0059] Using the high-speed-gel-permeation-chromatography system "HLC-8120GPC" (trade name) by determination-of-molecular-weight TOSOH CORP., using THF as an expansion solvent, 0.1%THF solution of an acrylic block copolymer was poured in, and it measured. Number average molecular weight (Mn) and weight average molecular weight (Mw) are shown in Table 1.

[0060] the dynamic viscoelasticity measurement profit \*\*\*\* acrylic block-copolymer solution was dried with the 200-degree C vacuum drier for 6 hours, and the sheet without a bubble with a thickness of 4mm was obtained. Press molding of this sheet is carried out at 100 degrees C, and it considers as a 2mm sheet, and is \*\*\*\*\* about a test piece with a diameter of 7.9mm after this. He is REOMETO Rix about this test piece. The sample base of the dynamic viscoelasticity measuring instrument "RDAII" (trade name) by the Far East company was pasted, and it measured by part for frequency [ of 10Hz ], strain [ of 0.2% ], and programming-rate/of 3 degrees C. The temperature requirement of tandelta is shown in Table 1.

[0061] Hauling trial JIS It measured according to K6251 "the hauling test method of vulcanized rubber." That is, it examined by part for 500mm/in hauling rate under the ambient atmosphere of three-piece \*\*\*\* omission, 23 degrees C, and 65%RH from the sheet with a thickness of 2mm which mentioned above the test piece of a dumbbell-like No. 2 form, and tensile strength and the average of elongation were calculated. A result is shown in Table 1.

[0062] The monomer component (A2) which consists the 267.3 sections and AA of the 2.7 sections and the ethyl-acetate 240 section in MMA was taught to the glass reactor of example 2 capacity 2L, and it heated with the 90-degree C water bath under nitrogen-gas-atmosphere mind, stirring. It supplied in the place where internal temperature became fixed, having initiator covered [ which consists of the 2 and 2'-azobis (2-methyl butyronitrile) 0.6 section, the PETG6.0 section, and the ethyl-acetate 30 section ] it for 5 minutes, and the polymerization was made to start.

[0063] After [ of polymerization initiation ] 60 minutes, dropping of the monomer component (B-2) which consists of the BA326.7 section, the AA3.3 section, and the ethyl-acetate 300 section was started, and the polymerization was advanced succeeding in the place where conversion became 34.3%. Dropping was ended after [ of polymerization initiation ] 180 minutes (after [ of dropping initiation ] 120 minutes), and the polymerization was advanced as it is. The initiator solution for aging which becomes each 240 minutes 210 minutes after polymerization initiation and after polymerization initiation from the 2 and 2'-azobis (2-methyl butyronitrile) 0.6 section and the ethyl-acetate 15 section was thrown in, and the polymerization was advanced further. By cooling after [ of polymerization initiation ] 360 minutes, the polymerization was completed and the acrylic block-copolymer solution was obtained. The conversion at this time was 96.0%. Desiccation of a polymer, GPC measurement, dynamic viscoelasticity measurement, and a hauling trial were performed like the example 1. A result is shown in Table 1.

[0064] The monomer component (A3) which becomes about the 264.6 sections in MMA and becomes the glass reactor of example 3 capacity 2L from the 2.7 sections and the ethyl-acetate 240 section about the 2.7 sections and tetraethylene glycol diacrylate in AA was taught, and it heated with the 90-degree C water bath under nitrogen-gas-atmosphere mind, stirring. Internal temperature - It supplied in the place



used as a law, having initiator covered [ which consists of the 2 and 2'-azobis (2-methyl butyronitrile) 0.6 section, the PETG6.0 section, and the ethyl-acetate 30 section ] it for 5 minutes, and the polymerization was made to start.

[0065] After [ of polymerization initiation ] 60 minutes, dropping of the monomer component (B3) which consists of the BA326.7 section, the AA3.3 section, and the ethyl-acetate 300 section was started, and the polymerization was advanced succeedingly in the place where conversion became 34.3%. Dropping was ended after [ of polymerization initiation ] 180 minutes (after [ of dropping initiation ] 120 minutes), and the polymerization was advanced as it is. The initiator solution for aging which becomes each 240 minutes 210 minutes after polymerization initiation and after polymerization initiation from the 2 and 2'-azobis (2-methyl butyronitrile) 0.6 section and the ethyl-acetate 15 section was thrown in, and the polymerization was advanced further. By cooling after [ of polymerization initiation ] 360 minutes, the polymerization was completed and the acrylic block-copolymer solution was obtained. The conversion at this time was 96.0%. Desiccation of an acrylic block copolymer, GPC measurement, dynamic viscoelasticity measurement, and a hauling trial were performed like the example 1. A result is shown in Table 1 and drawing 1.

[0066] After adding the ADEKA stub LA-57 (trade name, Asahi Denka Kogyo K.K. make) 0.7 section which is hindered amine and mixing in the acrylic block-copolymer solution 50 section of example 4 example 3, the constituent for sound deadeners (ion bridge formation object) which comes to contain an acrylic block copolymer was obtained by drying like an example 1. About this bridge formation object, desiccation, GPC measurement, dynamic viscoelasticity measurement, and a hauling trial were performed like the example 1. A result is shown in Table 1.

[0067] The monomer component (comparison A1) which becomes the same equipment as example of comparison 1 example 1 from the styrene 250 section, the MMA250 section, and the butyl-acetate 250 section was taught, and it heated with the 110-degree C oil bath under nitrogen-gas-atmosphere mind, stirring. The dipentaerythritol hexa kiss thiopropionate 10 section and the butyl-acetate 50 section were supplied, and the polymerization was made to start in the place where temperature became fixed. The polymerization was advanced after [ of polymerization initiation ] 20 minutes, applying for 180 minutes and being dropped [ the monomer component (comparison B1) which consists of the ethyl-acrylate 475 section and the methacrylic-acid 25 section begins to be dropped, and ] as it is, in the place where conversion became 5.5% till polymerization initiation 200 minutes. After dropping termination, after continuing the polymerization for further 3 hours, it cooled, and the block-copolymer solution was obtained. Desiccation of a block copolymer, GPC measurement, dynamic viscoelasticity measurement, and a hauling trial were performed like the example 1. A result is shown in Table 1.

[0068]

[Table 1]



項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
Mn (万)	1.1	1.3	1.8	1.8	8.9
Mw (万)	8.3	9.5	17.4	17.4	72.1
初期仕込みの単量体混合物(A)から得られる重合体の計算上のT <sub>g</sub> (°C)	105	105	105	105	102
滴下した単量体混合物(B)から得られる重合体の計算上のT <sub>g</sub> (°C)	-50	-50	-50	-50	-19
単量体混合物(A)、(B)から得られる重合体の計算上のT <sub>g</sub> の差 (°C)	155	155	155	155	121
単量体混合物(A)、(B)の重量比(A/B)	45/55	45/55	45/55	45/55	50/50
tan $\delta$ が0.3以上となった温度範囲 (°C)	-8~ 129	-11~ 134	-15~ 140	-27~ 140	5~ 90
tan $\delta$ が0.3以上となった温度幅	137	145	155	167	85
引っ張り強度 (MPa)	1.06	1.63	2.37	3.45	5.75
引っ張り伸び率 (%)	1630	1410	1027	1010	314

[0069] The acrylic block copolymer in which physical properties as shown in Table 1 are shown according to the polymerization process shown in the examples 1-4 was able to be obtained easily. Practicality of the acrylic block copolymer of an example 1 and an example 2 is improving remarkably in that the temperature requirement which the temperature width of face from which  $\tan \delta$  which is the index of the vibration-deadening engine performance became 0.3 or more is large, and can use as a sound deadener 50 degrees C or more from the block copolymer of the example 1 of a comparison spread sharply. Since breadth and tensile strength are also increasing [ the temperature width of face from which  $\tan \delta$  became 0.3 or more ] further, practicality of the acrylic block copolymer of an example 3 and an example 4 is improving further.

[0070]

[Effect of the Invention] Since the acrylic block copolymer of this invention consists of an above-mentioned configuration, is crossed to a broad temperature requirement and always shows the vibration-deadening engine performance more than fixed, it is a block copolymer which the practicality of a high-damping material can be raised remarkably and can be broadly used in that the temperature requirement which can be used as a high-damping material can be extended sharply in various kinds of fields, such as an automobile, a building, a vessel, and electrical and electric equipment. Moreover, the acrylic block copolymer of this invention is efficiently [ easily and ] producible by the manufacture approach of the acrylic block copolymer of this invention.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-201244

(P2002-201244A)

(43)公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 8 F 293/00		C 0 8 F 293/00	3 J 0 4 8
C 0 8 L 53/00		C 0 8 L 53/00	4 J 0 0 2
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	P 4 J 0 2 6
F 1 6 F 15/02		F 1 6 F 15/02	Q
15/04		15/04	P
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-402624(P2000-402624)

(22)出願日 平成12年12月28日(2000.12.28)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 山▲崎▼ 博

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内

(72)発明者 ▲吉▼田 雅年

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内

(74)代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクリル系ブロック共重合体、制振材用組成物及びアクリル系ブロック共重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 幅広い温度範囲に渡って常に一定以上の制振性能を示し、各種の分野で幅広く適用させることができるアクリル系ブロック共重合体、該アクリル系ブロック共重合体を含む制振材用組成物、及び、該アクリル系ブロック共重合体を容易かつ効率よく生産できる製造方法を提供する。

【解決手段】 異なる組成の2組以上の単量体成分を3価以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付してなるアクリル系ブロック共重合体であって、損失正接(tanδ)が-50~150℃の間で、温度幅90℃以上に渡って0.3以上であり、該アクリル系ブロック共重合体を構成する繰り返し単位は、全繰り返し単位を100重量%とすると、(メタ)アクリル系単量体により形成される繰り返し単位が55重量%以上であるアクリル系ブロック共重合体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 異なる組成の2組以上の単量体成分を3価以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付してなるアクリル系ブロック共重合体であって、損失正接 ( $\tan \delta$ ) が $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ の間で、温度幅 $90^\circ\text{C}$ 以上に渡って0.3以上であり、該アクリル系ブロック共重合体を構成する繰返し単位は、全繰返し単位を100重量%とすると、(メタ)アクリル系単量体により形成される繰返し単位が55重量%以上であることを特徴とするアクリル系ブロック共重合体。

【請求項2】 異なる組成の2組以上の単量体成分を3価以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付してなるアクリル系ブロック共重合体であって、該異なる組成の2組以上の単量体成分は、各単量体成分を重合した場合に得られる各重合体の計算上のガラス転移点の最大差が $130 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、該アクリル系ブロック共重合体は、最初に重合反応に付する単量体成分の重量が全単量体成分の総重量100重量%に占める割合の35 $\sim$ 65重量%であり、最初に重合反応に付した単量体成分の重合率が45%以内である間に、最初に重合反応に付した単量体成分とは異なる次の単量体成分を重合反応に付することを必須として得られることを特徴とするアクリル系ブロック共重合体。

【請求項3】 請求項1又は2記載のアクリル系ブロック共重合体を含んでなる制振材用組成物であって、該アクリル系ブロック共重合体の含有量は、該制振材用組成物を100重量%とすると、10重量%以上であることを特徴とする制振材用組成物。

【請求項4】 異なる組成の2組以上の単量体成分を3価以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付する重合反応工程を含んでなるアクリル系ブロック共重合体の製造方法であって、該異なる組成の2組以上の単量体成分は、各単量体成分を重合した場合に得られる各アクリル系重合体の計算上のガラス転移点 ( $T_g$ ) の最大差が $130 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、計算上の $T_g$ が $50^\circ\text{C}$ 以上となる重合体得られる単量体成分の重量が全単量体成分の総重量100重量%に占める割合の35 $\sim$ 65重量%であり、該重合反応工程は、最初に重合反応に付する単量体成分の重合率が45%以内である間に、最初に重合反応に付した単量体成分とは異なる次の単量体成分を重合反応に付することを必須として行われることを特徴とするアクリル系ブロック共重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アクリル系ブロック共重合体、該アクリル系ブロック共重合体を含む制振材用組成物及びアクリル系ブロック共重合体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 制振材用組成物は、振動の伝達により機

器類や建築物等に破壊や損傷等の不具合が生じることを避けるために用いられる制振材料を形成する組成物であり、例えば、ゴムやアスファルト系のシートを形成する組成物や塗料として用いられている他、サンドイッチ鋼板を形成するための樹脂組成物等としても適用されている。このような制振材用組成物から形成される制振材料は、通常では高分子材料を必須として構成され、高分子材料の粘弾性特性による内部摩擦を利用して外部からの振動エネルギーを吸収し、熱エネルギーに変換して振動を減衰させることにより、制振性能を発揮することができる。

【0003】ところで、このような制振材用組成物では、高分子材料のガラス転移点 ( $T_g$ ) 領域において最も高いエネルギー吸収効果を示すため、これにより制振材料の粘弾性特性を発揮する温度範囲が決まってしまう、 $T_g$ 領域以外の広い温度範囲に渡って高い制振性能を発揮することは難しいという問題があった。制振性能を発揮することができる温度範囲が広いと、様々な環境条件下で高い制振性能を発揮することができることから、例えば、自動車や建築物、船舶、電気・電子機器等の各種の分野で幅広く適用させることが可能となる。

【0004】特開平5-272588号公報には、 $T_g$ が $-10 \sim 40^\circ\text{C}$ の間の2種類の高分子を複合化し、充填材を添加した制振材が開示され、特開平9-111132号公報には、 $T_g$ が $-10 \sim 50^\circ\text{C}$ の間の異なるコア (芯部) を有する2種類の芯一般型複合微粒子と、特定の $T_g$ を有する重合体微粒子を含んでなる水性樹脂分散液が開示されている。しかしながら、これらの技術では、実用的な温度において制振性能を示す温度範囲が狭いうえに耐熱性が充分ではなく、また、高分子の複合化の製造工程が煩雑で不経済であるという問題があった。

【0005】特表平7-505431号公報には、フォトイニファクター重合体を用いた紫外線硬化性アクリレート感圧接着剤組成物に関し、フォトイニファクター重合体が単独重合体又はランダム共重合体の場合に優れた制振性能を示すことが開示されている。しかしながら、製造工程が複雑であり、また、得られるフォトイニファクター重合体が高価となるという問題があった。更に、フォトイニファクター重合体の機械的物性を向上させることにより各種の分野で幅広く適用させるための工夫の余地があった。

【0006】特開平6-287253号公報には、 $T_g$ が $50^\circ\text{C}$ 以上であるスチレン系又は(メタ)アクリル系ブロックと、 $T_g$ が $30^\circ\text{C}$ 以下である(メタ)アクリル系ブロックとから形成される(メタ)アクリル系ブロック共重合体が開示されている。しかしながら、各ブロックの $T_g$ が離れている場合にはその中間温度領域での制振性能が劣り、各ブロックの $T_g$ が近い場合には低温側か高温側の制振性能が劣ることになり、広い温度範囲に

10

20

30

40

50

渡って高い制振性能を発揮させるための工夫の余地があった。更に、ここで開示されている重合体はジブロック構造であり、トリブロック構造、星型ブロック構造及びマルチブロック構造を有するブロック重合体に比較すると、機械的物性に劣るものであった。

【0007】特開平5-125252号公報には、ビニル芳香族化合物重合体ブロックと、共役ジエンの(共)重合体ブロックと、ビニル芳香族化合物と共役ジエンのうちビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロックを有するトリブロック共重合体等やその水素添加物に、軟化剤、粘着剤及び充填剤を配合した制振・遮音材用組成物に關し、-50~80℃の温度範囲において高い制振性能を示すことが開示されている。しかしながら、トリブロック共重合体が二重結合を有する構造であり、その水素添加物でも残存二重結合を有するため、耐熱性、耐候性が充分ではなく、これらの基本性能を充分に向上させることにより各種の分野で幅広く適用させるための工夫の余地があった。

【0008】特開平4-312238号公報には、低Tg成分を先に重合し、次いで高Tg成分を2段階滴下することにより得られるグラフト重合体に關し、ジエン系ゴムの存在下でアクリル系乳化重合を行うことにより、得られるグラフト重合体の低温での耐衝撃性が向上することが開示されている。しかしながら、このグラフト重合体では、ランダム共重合体であるため制振性能や機械的強度が充分ではなく、また、乳化重合を行う場合には製造工程が煩雑で不経済であるという問題があった。

【0009】特開平8-188631号公報には、多価メルカプタンを使用し、共重合体部分の組成が連続的に変化している熱可塑性付加重合体に關し、ブロック重合体でありながら相分離を起こさずに機械的強度等の機能性を高めることができることが開示されている。しかしながら、この熱可塑性付加重合体では、共重合体部分がハード成分及びソフト成分により構成されているが、開示されているハード成分が30%の重合体では、ハード成分が不足しているために重合体の凝集力が不足しており、制振性能及び機械的物性に改良の余地があった。更に、ハード成分が50%の重合体も開示されているが、この重合体では、重合で用いたソフト成分のTgが-19℃と高めであるために、重合体のTg範囲が0~85℃となり、優れた制振性能を示す温度範囲、すなわちtanδが0.3以上を示す温度範囲が、5~90℃と比較的高温の環境下のみであった。そのためより低温環境下でも優れた制振性能を示す重合体を得るためには、更に工夫が必要とされた。更に、この重合体ではハード成分の50%がスチレンで構成されているが、スチレンを重合で用いると連鎖移動が激しいためにブロックポリマーの生成効率が悪く、制振性能及び機械的物性が向上しにくいという欠点もあった。以上のごとく特開平8-188631号公報に開示された技術では、広い温

度範囲に渡って高い制振性能を発揮させるための工夫の余地があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、幅広い温度範囲に渡って常に一定以上の制振性能を示し、各種の分野で幅広く適用させることができるアクリル系ブロック共重合体、該アクリル系ブロック共重合体を含む制振材用組成物、及び、該アクリル系ブロック共重合体を容易かつ効率よく生産できる製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、異なる組成の2組以上の単量体成分を3価以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付してなるアクリル系ブロック共重合体であって、損失正接(tanδ)が-50~150℃の間で、温度幅90℃以上に渡って0.3以上であり、上記アクリル系ブロック共重合体を構成する繰返し単位は、全繰返し単位を100重量%とすると、(メタ)アクリル系単量体により形成される繰返し単位が55重量%以上であるアクリル系ブロック共重合体である。

【0012】本発明者等は、制振性能を示す高分子材料についての種々検討するうち、動的粘弾性測定における損失正接(tanδ)が高分子材料の制振性能の指針となることにまず着目し、また、制振性能を示す高分子材料としてアクリル系ブロック共重合体が好適であることにも着目し、tanδにより示される特性を特定し、かつ、アクリル系ブロック共重合体の繰返し単位の構成を特定することにより、各種の分野で幅広く適用させることができる制振材用組成物とすることができることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到した。また、アクリル系ブロック共重合体のブロック鎖のガラス転移点(Tg)を連続的に又は段階的に変化させると、tanδにより示される特性を所望どおりとすることができることも見だし、本発明に到達したものである。以下に、本発明を詳述する。

【0013】本発明のアクリル系ブロック共重合体は、異なる組成の2組以上の単量体成分を3価以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付してなるアクリル系ブロック共重合体であって、損失正接(tanδ)が-50~150℃の間で、温度幅90℃以上に渡って0.3以上である。アクリル系ブロック共重合体とは、(メタ)アクリル系単量体を必須とする単量体成分により形成されるブロック共重合体を意味する。

【0014】本明細書中において、2組以上の単量体成分における1組とは、1種又は2種以上の単量体により構成される1つの単量体成分という意味である。また、異なる組成の2組以上の単量体成分とは、少なくとも2組の異なる単量体成分を用いることを意味し、例えば、単量体成分を3組以上用いる場合には、1つの組と他の

1つの組とが同じ単量体成分である組み合わせがあってもよく、そのような組み合わせがなくてもよい。

【0015】本発明では、高分子材料の制振性能を示す指標として損失正接 ( $\tan \delta$ ) を用いる。損失正接 ( $\tan \delta$ ) とは、動的粘弾性測定により得られ、損失弾性率を貯蔵弾性率で除することにより得られる値である。 $\tan \delta$  の値は、弾性率を損失させた割合が大きいほど大きくなる。弾性率を損失させることは、すなわち制振することであるから、 $\tan \delta$  の値が大きいほど制振性能が優れていることになる。なお、動的粘弾性の測定方法としては、具体的には、レオメトリックスファーマー社製の動的粘弾性測定器「RDAII」(商品名)を用い、周波数10Hz、ひずみ0.2%、昇温速度3℃/分で測定する方法等が好適に適用される。

【0016】上記損失正接 ( $\tan \delta$ ) が-50~150℃の間で、温度幅90℃以上に渡って0.3以上であるとは、例えば、横軸に温度を、縦軸にその温度における  $\tan \delta$  をプロットした  $\tan \delta$  曲線において、下記(1)及び(2)に記載する2通りの場合を意味する。

(1)  $\tan \delta$  が0.3以上である温度幅が連続して90℃以上に渡る場合。

(2)  $\tan \delta$  が0.3以上である温度幅が不連続で複数あるが、複数の  $\tan \delta$  が0.3以上である温度幅の合計が90℃以上に渡る場合。

【0017】上記(1)の場合の具体例としては、例えば、 $\tan \delta$  が増加していき-20℃で0.3を超え、80℃まで連続して0.3以上である場合等が挙げられる。この場合、 $\tan \delta$  が-20~80℃の間で、温度幅100℃に渡って0.3以上である。 $\tan \delta$  曲線の形状としては特に限定されず、例えば、単調増加してもよく、途中から減少してもよく、何度も増減を繰り返してもよい。

【0018】上記(2)の場合の具体例としては、例えば、 $\tan \delta$  曲線が増加していき-20℃で0.3を超え、その後減少して30℃で0.3未満となり、再び増加して50℃で0.3を超え、100℃まで0.3以上となる場合等が挙げられる。この場合、 $\tan \delta$  が-20~30℃及び50~100℃の間で、温度幅50℃と50℃との合計100℃に渡って0.3以上である。 $\tan \delta$  曲線の形状としては上記(1)の場合と同様に特に限定されるものではない。

【0019】上記(1)及び(2)の場合において、-50~150℃の間の全ての温度で満遍なく制振性能が求められるときには、(1)の場合が好ましく、また、ある特定の温度範囲での制振性能が特に強く要望され、その他の温度範囲の制振性能はある程度でよいときには、(2)の場合が好ましい。

【0020】本発明では、アクリル系ブロック共重合体において、 $\tan \delta$  が-30~130℃の間で、温度幅\*

\*100℃以上に渡って0.3以上であることが好ましい。より好ましくは、 $\tan \delta$  が-30~110℃の間で、温度幅110℃以上に渡って0.3以上である。最も好ましくは、 $\tan \delta$  が-30~150℃の間で、温度幅110℃以上に渡って0.5以上である。また、0℃以下の温度範囲で0.3以上となる部分が含まれていると好ましく、0.4以上となる部分が含まれていると更に好ましく、0.5以上となる部分が含まれていると特に好ましい。

【0021】本発明のアクリル系ブロック共重合体を構成する繰返し単位は、全繰返し単位を100重量%とすると、(メタ)アクリル系単量体により形成される繰返し単位が55重量%以上である。55重量%未満であると、アクリル系ブロック共重合体の耐熱性や耐候性等の基本性能が低下することになる。より好ましくは、70重量%以上であり、更に好ましくは、90重量%以上である。

【0022】本発明のアクリル系ブロック共重合体を製造する方法としては、異なる組成の2組以上の単量体成分を用いて3価以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付する方法であれば特に限定されるものではない。最も簡便な手法としては、以下に述べるように製造することが最も好適である。

【0023】本発明はまた、異なる組成の2組以上の単量体成分を3価以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付してなるアクリル系ブロック共重合体であって、上記異なる組成の2組以上の単量体成分は、各単量体成分を重合した場合に得られる各重合体の計算上のガラス転移点の最大差が130~200℃であり、上記アクリル系ブロック共重合体は、最初に重合反応に付する単量体成分の重量が全単量体成分の総重量100重量%に占める割合の35~65重量% (好ましくは、40~60重量%、更に好ましくは、43~57重量%) であり、最初に重合反応に付した単量体成分の重合率が45%以内 (好ましくは、20~40%) である間に、最初に重合反応に付した単量体成分とは異なる次の単量体成分を重合反応に付することを必須として得られるアクリル系ブロック共重合体でもある。このようなアクリル系ブロック共重合体では、ガラス転移点 ( $T_g$ ) を連続的に又は段階的に変化させたブロック鎖を有することになることから、幅広い温度範囲に渡って常に一定以上の制振性能を示し、各種の分野で幅広く適用させることが可能である。

【0024】本明細書中において、単量体成分を重合した場合に得られる重合体の計算上のガラス転移点 ( $T_g$ ) とは、単量体成分Aが単量体A1、A2、…、Anを含んでなる場合に、下記式①から求められる計算値を意味する。

【0025】

$$1/T_{gA} = (a_1/100) \times (1/T_{gA1}) + (a_2/100) \times (1/T_{gA2}) + \dots$$

$$g_{A2}) + \cdots + (a_n / 100) \times (1 / T_{gAn}) \quad \textcircled{D}$$

式中、 $T_{gA}$  は、単量体成分Aを重合して得られる重合体の計算上の $T_g$  (K)を表す。 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $\cdots$ 、 $a_n$  は、単量体成分を100重量%として、単量体A1、A2、 $\cdots$ 、 $A_n$ の重量%を表す。すなわち $A1 + A2 + \cdots + A_n$ は100重量%である。 $T_{gA1}$ 、 $T_{gA2}$ 、 $\cdots$ 、 $T_{gAn}$ は、単量体A1、A2、 $\cdots$ 、 $A_n$ の単独重合体の $T_g$  (K)を表す。また、各単量体成分を重合した場合に得られる各重合体の計算上の $T_g$ の最大差が130~200℃であるとは、異なる組成の2組以上の単量体成分において、最も高い $T_g$ を有する重合体と得られる単量体成分Aの $T_{gA}$ と、最も低い $T_g$ を有する重合体と得られる単量体成分Bの $T_{gB}$ の差が130℃~200℃あるということである。例えば、単量体成分A、B、Cをそれぞれ重合した場合に得られる重合体の計算上の $T_g$ が100℃、50℃、-50℃であれば、計算上の $T_g$ の最大差はA-C間の150℃である。A-B間(50℃)やB-C間(100℃)の差については特に限定されるものではなく、上述した3組以上の単量体成分を用いる場合と同様にすることが好ましい。

【0026】上記アクリル系ブロック共重合体において、ブロック鎖の $T_g$ が連続的に又は段階的に変化することになる理由としては、次の(イ)及び(ロ)の2点が挙げられる。すなわち(イ)重合系中の単量体組成が連続的に又は段階的に変化しながら重合が進行することにより、様々な単量体組成から形成されるブロック鎖が生じること、(ロ)用いる各単量体成分のうち少なくとも異なる組成の2組の単量体成分から得られる各重合体の $T_g$ が異なることから、(イ)のように単量体組成が変化すると同時に、生成するブロック鎖の $T_g$ が連続的に又は段階的に変化したブロック共重合体と得られることになる。

【0027】上記ブロック鎖の $T_g$ が連続的に又は段階的に変化したブロック共重合体が、幅広い温度範囲に渡って常に一定以上の制振性能を示すことになる理由としては、 $T_g$ が異なるブロック鎖がそれぞれの $T_g$ に近い温度範囲で振動エネルギーをよく吸収する、すなわち $\tan \delta$ が大きい値を示すため、ブロック重合体の $T_g$ の分布が幅広いければ、それだけ幅広い温度範囲で $\tan \delta$ が大きい値を示すためである。また、重合体が吸収できるエネルギーの振動数は、重合体の運動性によって変化する。重合体の運動性は $T_g$ と密接な関係があり、一般的には $T_g$ の高い重合体ほど運動性が悪く、 $T_g$ の低い重合体ほど運動性が良い。従って、上記のようにブロック鎖の $T_g$ が連続的に変化したブロック共重合体は、各ブロック鎖の運動性に応じた振動数のエネルギーを吸収することができるので、例えば10~500Hz等の様々な振動数の振動を吸収することが可能となる。

【0028】上記アクリル系ブロック共重合体では、損失正接( $\tan \delta$ )が-50~150℃の間で、温度幅\*

\*90℃以上に渡って0.3以上であることが好ましい。

これにより、幅広い温度範囲に渡って常に一定以上の制振性能を示すことがより確実にできることとなる。また、アクリル系ブロック共重合体を構成することになる単量体としては各種の単量体を用いることができるが、アクリル系ブロック共重合体を構成する繰返し単位として、上述したのと同様に、全繰返し単位を100重量%とすると、(メタ)アクリル系単量体により形成される繰返し単位が55重量%以上であることが好ましい。これにより、アクリル系ブロック重合体の耐熱性や耐候性等の基本性能が優れたものとなり、自動車や建築物、船舶、電気・電子機器等の各種の分野で幅広く適用させることがより確実にできることとなる。

【0029】上記アクリル系ブロック共重合体を得る場合において、上記(1)のように連続して一定以上の $\tan \delta$ 曲線を示すブロック重合体とするためには、単量体成分を滴下しながらの重合の工程で、単量体成分を滞りなく滴下し、滞りなく重合を進行させるようにすることが好ましい。また、上記(2)のように不連続な $\tan \delta$ 曲線を示すブロック重合体を得るためには、例えば、滴下する単量体成分の滴下を途中で中断してしばらく重合を進行させ、その後再び滴下を開始するという手法で重合を行うことが好ましい。このようにすれば、重合系の組成変化が不連続となり、生成するブロック鎖の組成が不連続となつて、ブロック鎖の $T_g$ の分布が不連続となるので、 $\tan \delta$ 曲線も不連続となるのである。

【0030】上記(メタ)アクリル系単量体としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基含有(メタ)アクリル系単量体；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等のヒドロキシ基含有(メタ)アクリル系単量体；(メタ)アクリル酸グリシジル等のグリシジル基含有(メタ)アクリル系単量体；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル等のアルコキシアルキルエステル基含有(メタ)アクリル系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等の炭素原子数1~30のアルキルエステル基を有する(メタ)アクリル系単量体；ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール等のジ(メタ)アクリル系単量体等の1種又は2種以上が挙げられる。これら(メタ)アクリル系単量体の中でも、ジ(メタ)アクリル系単量体の使用重量が、全単量体重量100重量%の0.1~10重量%、好ましくは0.2~2重量%であると、架橋によって重合体の凝集力が高まり、制振性能及び機械的物性が向上するので望ましい。

【0031】上記(メタ)アクリル系単量体により形成される繰返し単位以外の繰返し単位としては、例えば、以下に記載するような(メタ)アクリル系単量体と共重合可能な単量体の1種又は2種以上から形成される繰返し単位等が挙げられる。 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、スチレン等に代表されるスチレン系単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル系単量体；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル、フマル酸のジアルキルエステル、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル、マレイン酸のジアルキルエステル、イタコン酸、イタコン酸のモノアルキルエステル、イタコン酸のジアルキルエステル等の不飽和カルボン酸やそのエステル；(メタ)アクリロニトリル、ブタジエン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ビニルケトン、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール等。ただし、スチレンは連鎖移動を起こしやすいので、多量に用いるとブロックポリマーの生成効率が下がり、制振性能及び機械的物性が向上しにくい場合がある。スチレンの使用重量は、全単量体重量100重量%の0~30重量%、好ましくは0~20重量%であることが望ましい。

【0032】上記アクリル系ブロック共重合体を得るには、異なる組成の2組以上の単量体成分を用いるのであるが、各単量体成分を重合した場合に得られる各重合体の計算上のTgの最大差が130℃以上であると、幅広いTg分布を有し、広い温度範囲で制振性能を示す重合体を得られることになる。また、200℃を超えると、異なる組成の2組以上の単量体成分を調整しにくくなる。より好ましくは、130~180℃であり、更に好ましくは、150~180℃である。このような異なる組成の2組以上の単量体成分の好ましい形態としては、例えば、単量体成分を重合した場合に得られる重合体の計算上のTgが-20℃(253K)以下となる1組と、単量体成分を重合した場合に得られる重合体の計算上のTgが70℃(343K)以上となる他の1組とを必須とすることが好ましい。このような2組の単量体成分におけるTgの差がアクリル系ブロック共重合体を得るために用いる異なる組成の2組以上の単量体成分におけるTgの最大差となるように設定することが好適である。また、上記異なる組成の2組の単量体成分の他に3組目の単量体成分を用いる場合には、3組目の単量体成分を重合した場合に得られる重合体の計算上のTgとしては特に限定されず、例えば、上記異なる組成の2組の単量体成分をそれぞれ重合した場合に得られる各重合体の計算上のTgの中間付近となるように設定することが好ましい。更に、4組目の単量体成分を用いる場合には、最も低いTgとなる単量体成分と2番目に低いTgとなる単量体成分のTgの差、2番目に低いTgとなる単量体成分と3番目に低いTgとなる単量体成分のTg

の差、及び、3番目に低いTgとなる単量体成分と最も高いTgとなる単量体成分のTgの差のそれぞれが均等となるように設定することが好ましい。5組以上の単量体成分を用いる場合も同様である。

【0033】上記アクリル系ブロック共重合体を得るために用いる異なる組成の2組以上の単量体成分における各単量体成分は、各単量体成分を100重量%とする(メタ)アクリル系単量体を55重量%以上含む単量体成分であることが好ましい。最も好ましくは、80重量%以上である。

【0034】上記重合体の計算上のTgが少なくとも-20℃(253K)以下となる単量体成分の例としては、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等の1種又は2種以上により構成される単量体成分等が挙げられる。また、上記重合体の計算上のTgが少なくとも70℃(343K)以上となる単量体成分の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸シクロヘキシル等の1種又は2種以上により構成される単量体成分等が挙げられる。更に、特に好ましい単量体成分の組み合わせを挙げるとすれば、アクリル酸ブチルを主成分とする単量体成分とメタクリル酸メチルを主成分とする単量体成分の組み合わせ、アクリル酸2-エチルヘキシルを主成分とする単量体成分とメタクリル酸メチルを主成分とする単量体成分の組み合わせ、アクリル酸2-エチルヘキシルを主成分とする単量体成分とメタクリル酸シクロヘキシルを主成分とする単量体成分の組み合わせが挙げられる。

【0035】上記アクリル系ブロック共重合体を得るための好ましい重合形態としてはラジカル重合であり、中でも、溶液重合や塊状重合が好ましい。これにより、均質なブロック重合体を得やすくすることができる。上記アクリル系ブロック共重合体のブロック構造としては、例えば、トリブロック構造、星型ブロック構造及び、ジ(メタ)アクリル系単量体や各種架橋剤を用いた場合等にこれら各種ブロック構造が結合して得られるマルチブロック構造等が挙げられる。これらの中でも、星型ブロック構造及び、星型ブロック構造が結合したマルチブロック構造であることが好ましい。星型ブロック構造及びそのマルチブロック構造が好ましい理由は、ブロック効率が良くなるために機械的物性に優れたものとなるからである。星型ブロック構造及びそのマルチブロック構造であって、各ブロック鎖のTgが連続的又は段階的に変化したものとなることによって、広い温度範囲において優れた制振性を示し、機械的物性も最も優れているものとなるのである。また、星型ブロック構造が4値の多価メルカプタンを用いた重合によって得られたものであると好ましい。

【0036】上記アクリル系ブロック共重合体の分子量としては、例えば、重量平均分子量が10000~10

00000であることが好ましい。10000未満であると、アクリル系ブロック共重合体が機械的強度や耐熱性に劣るおそれがあり、1000000を超えると、成型加工性、塗工性等の点で不都合が生じるおそれがある。より好ましくは、50000～500000であり、このようなアクリル系ブロック共重合体は、機械的強度、耐熱性、成型加工性、塗工性のいずれの点においても非常に優れたものとなる。上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ゲル浸透クロマトグラフィー、GPC）によって、標準ポリスチレン換算として求められるものを意味する。

【0037】上記アクリル系ブロック共重合体の透明性については、透明であっても不透明であってもよい。また、上記アクリル系ブロック共重合体に各種添加剤等を添加したアクリル系ブロック共重合体組成物についても同様に、透明であっても不透明であってもよい。透明であるか不透明であるかを区別する基準としては、例えば、平行光線透過率で区別するとすれば、平行光線透過率が80%以上であると透明であり、平行光線透過率が80%未満であると不透明である。アクリル系ブロック共重合体では、各ブロック鎖の相溶性が充分ではない場合や、一定限度以上の架橋が施されている場合には、不透明となることもある。

【0038】本発明は更に、上記アクリル系ブロック共重合体を含んでなる制振材用組成物であって、上記アクリル系ブロック共重合体の含有量は、上記制振材用組成物を100重量%とすると、10重量%以上である制振材用組成物でもある。10重量%未満であると、制振材用組成物から形成される制振材料の制振性能が充分とはならないことになる。好ましくは、30重量%以上であり、より好ましくは、50重量%以上であり、最も好ましくは、80重量%以上である。このような制振材用組成物において、アクリル系ブロック共重合体は1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

【0039】上記制振材用組成物は、必須成分であるアクリル系ブロック共重合体のみを含んでいてもよいが、必要に応じて他の成分を1種又は2種以上含んでいてもよい。上記他の成分としては、例えば、天然ゴム；スチレン-ブタジエンゴム等の各種合成ゴム；ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリエステル等の各種合成樹脂；スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体等の各種熱可塑性エラストマー；アスファルト等の澀青物質；グラファイト、マイカ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、クレイ等の各種充填材；天然繊維、合成繊維、ガラス繊維、金属繊維等の各種繊維；フタル酸オクチル等の各種可塑剤；シリコンオイル、プロセスオイル等の各種オイル；リン酸系難燃化剤、臭素系難燃化剤、三酸化アンチモン等の各種難燃化剤等が挙げられる。

【0040】本発明の制振材用組成物の中で上記他の成分が占める重量割合としては、制振材用組成物を100重量%とすると、90重量%未満となる。90重量%以上であると、アクリル系ブロック共重合体が少なくなり過ぎるため、制振性能が充分に発揮されないこととなる。より好ましくは、70重量%未満であり、更に好ましくは、50重量%未満であり、最も好ましくは、20重量%未満である。

【0041】本発明の制振材用組成物はまた、必要に応じて各種架橋剤を1種又は2種以上含んでいてもよい。このような架橋剤としては、例えば、ジエポキシ化合物、ジイソシアネート化合物等の各種多官能化合物；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、酢酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛等の各種金属架橋剤；テトラキス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ヒペリジル）1，2，3，4-ブタンテトラカルボキシレート（商品名「アデカスタプルA-57」、旭電化工業社製）等の分子中に2個以上のヒンダードアミノ基を有する化合物等が挙げられる。このような架橋剤を用いると、重合体が架橋されることによって制振性能及び機械的物性が向上するのである。

【0042】上記架橋剤を使用する場合には、上記アクリル系ブロック共重合体中に上記架橋剤と結合することのできる官能基が必要となる。その組み合わせとしては特に限定されず、例えば、架橋剤としてジエポキシ化合物、各種金属架橋剤、ヒンダードアミノ基を有する化合物等が使用される場合には、アクリル系ブロック共重合体がカルボキシル基を有するようにすることが好ましい。また、架橋剤としてジイソシアネート化合物が使用される場合には、アクリル系ブロック共重合体が水酸基を有するようにすることが好ましい。

【0043】本発明の制振材用組成物の中で上記架橋剤が占める重量割合としては、制振材用組成物を100重量%とすると、50重量%未満とすることが好ましい。50重量%を超えると、制振材用組成物が硬くなりすぎて振動エネルギーを吸収しにくくなるおそれがある。より好ましくは、30重量%未満であり、更に好ましくは、20重量%未満である。

【0044】本発明の制振材用組成物の使用形態としては特に限定されず、例えば、各種基材に対してスプレー塗布したり、シート状にして各種基材に貼り付けたり、部材と部材の間に挿入したりする形態等が挙げられる。本発明の制振材用組成物から形成される制振材料の厚みとしても特に限定されず、目的に応じて適宜選択されることになるが、通常では1μm～10cmで用いることとなる。上記各種基材や部材としては特に限定されず、例えば、各種鋼板等の金属板、各種合板、石膏板、各種樹脂板、繊維強化樹脂板、セメント製品、コンクリート製品、モルタル製品等を用いることができる。

【0045】本発明はそして、異なる組成の2組以上の



単量体成分を3個以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付する重合反応工程を含んでなるアクリル系ブロック共重合体の製造方法であって、上記異なる組成の2組以上の単量体成分は、各単量体成分を重合した場合に得られる各アクリル系重合体の計算上のガラス転移点(T<sub>g</sub>)の最大差が130～200℃であり、計算上のT<sub>g</sub>が50℃以上となる重合体を得られる単量体成分の重量が全単量体成分の総重量100重量%に占める割合の35～65重量%であり、上記重合反応工程は、最初に重合反応に付する単量体成分の重合率が45%以内である間に、最初に重合反応に付した単量体成分とは異なる次の単量体成分を重合反応に付することを必須として行われるアクリル系ブロック共重合体の製造方法でもある。

【0046】上記3個以上の多価メルカプタン類としては特に限定されず、例えば、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート(PETG)等のトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の水酸基を3個以上有する化合物とカルボキシ基を有するメルカプタン類とのポリエステル化物；トリチオグリセリン等のメルカプト基を3個以上有する化合物；多価エポキシ化合物に硫化水素を付加させた化合物；多価カルボン酸のメルカプトエタノールエステル化物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも最も好ましくは、4個のメルカプタン類であるペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート(PETG)である。4個のメルカプタン類であると、アクリル系ブロック共重合体の生成効率が高くなり、また、星型構造を有するブロック共重合体を得られることになる。このようなメルカプタン類の使用量としては、生成するアクリル系ブロック共重合体の分子量が好適な範囲となることから、全単量体成分100重量%に対して、0.1～10重量%とすることが好ましい。

【0047】上記アクリル系ブロック共重合体の製造方法における重合反応工程で用いる単量体としては、上述したのと同様であり、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレート、ジアクリレート、スチレン系モノマー等の1種又は2種以上が挙げられ、生成するアクリル系ブロック共重合体の全繰返し単位を100重量%とすると、(メタ)アクリル系単量体により形成される繰返し単位が55重量%以上となるように設定することが好ましい。また、好ましい重合形態も上述したのと同様であり、溶液重合や塊状重合である。重合装置としては特に限定されず、例えば、槽型反応器、管式反応器、キャスト重合、注形重合等を用いることが簡便であり好ましい。

【0048】上記重合反応工程では、重合温度として、例えば、-100～200℃とすることが好ましい。より好ましくは、簡便な設備で経済的に製造できることから、50～150℃とすることである。また、開始剤を

用いることは必須ではない。例えば、高温で重合を行う場合等では、開始剤を使用せずに、単量体成分及びメルカプタン類の熱重合のみでアクリル系ブロック共重合体を製造することができるためである。一方、一般的なアゾ系開始剤や過酸化物質系開始剤を用いて重合を行ってもよい。このような開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)やベンゾイルパーオキサイド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0049】上記アクリル系ブロック共重合体の製造方法において、本発明の作用効果を奏するために最も肝要なことは、次の(ハ)、(ニ)及び(ホ)の3点が挙げられる。すなわち(ハ)各単量体成分を重合した場合に得られる重合体のガラス転移点(T<sub>g</sub>)の最大差が130℃以上となるような異なる組成の2組以上の単量体成分を用いること、(ニ)最初に重合反応に付する単量体成分の重量が全単量体成分の総重量100重量%に占める割合の35～65重量%であること、(ホ)最初に重合反応に付した単量体成分の重合率が45%以内である間に、最初に重合反応に付した単量体成分とは異なる次の単量体成分を重合反応に付することである。このような3点の要件を必須として重合反応工程が行われることになる。

【0050】上記重合反応工程においては、最初に重合反応に付する単量体成分の重合率(以下、「初期重合率」ともいう)が45%以内である間に、最初に重合反応に付した単量体成分とは異なる次の単量体成分を重合反応に付することになる。初期重合率が45%を超えると、最初に重合反応に付する単量体成分と、それ以外の滴下する単量体成分との混合物が重合して生成する中間的なT<sub>g</sub>を有する共重合体ブロック鎖が少なくなり、その温度領域での制振性能が低下することになる。また、最初に重合反応に付する単量体成分が高いT<sub>g</sub>を有する重合体ブロック鎖を生成する場合には、初期重合率が10%以上であることが好ましい。この場合に、初期重合率が10%未満であると、高いT<sub>g</sub>を有するブロック鎖が少なくなり過ぎるため、アクリル系ブロック共重合体の凝集力が弱くなり、制振材料の機械的強度や制振性能等が低下するおそれがある。より好ましくは、20～40%である。なお、初期重合率は、最初に重合反応に付する単量体成分の重量をT<sub>1</sub>とし、このうち重合した単量体成分の重量をT<sub>2</sub>とすると、 $(T_2 / T_1) \times 100$ により求めることができる。

【0051】上記重合反応工程では、単量体成分を重合系に滴下することにより重合反応に付することが好ましいが、滴下時間としては、例えば、30～600分とすることが好ましい。30分より速く滴下すると、通常の数分で重合が進行している場合、中間的なT<sub>g</sub>を有するブロック鎖が生成するための時間が少な過ぎることになり、また、最初に重合反応に付する単量体成分と次に滴

下する単量体成分との混合物に近い成分から形成されるブロック鎖だけが大量に生成することとなる。すなわち重合系中の単量体組成を連続的に又は段階的に変化させながら重合を進行させることができなくなるため、アクリル系ブロック共重合体のT<sub>g</sub>の温度幅が狭くなることにより使用温度範囲が狭くなるおそれがある。

【0052】上記重合反応工程においては、異なる組成の2組以上の単量体成分を用いるのであるが、このような異なる組成の2組以上の単量体成分の形態としては、上述したのと同様である。また、異なる組成の2組以上の単量体成分を、重合した場合に得られる重合体の計算上のT<sub>g</sub>が高い方の単量体成分(A)と、重合した場合に得られる重合体の計算上のT<sub>g</sub>が低い方の単量体成分(B)とに分けると、単量体成分(A)と単量体成分(B)との重量割合(A)/(B)としては、35/65~65/35であり、更に好ましくは、40/60~60/40である。(A)/(B)が50/50に近いほど高い側のT<sub>g</sub>から低い側のT<sub>g</sub>までの各T<sub>g</sub>を有するブロック鎖を万遍なく生成させることが容易となる。なお、単量体成分(A)と単量体成分(B)とに分けるには、例えば、重合した場合に得られる重合体の計算上のT<sub>g</sub>が50℃以上である単量体成分をすべて単量体成分(A)とし、重合した場合に得られる重合体の計算上のT<sub>g</sub>が50℃未満である単量体成分をすべて単量体成分(B)として分けることが好ましい。単量体成分(A)及び(B)を50/50に近い割合で用い、なおかつ初期重合率を45%以下にすることによって初めて、幅広い温度範囲で高いtanδを示す重合体を得られるのである。

【0053】上記異なる組成の2組以上の単量体成分を重合反応に付する順序としては特に限定されないが、例えば、最も高いT<sub>g</sub>を有する重合体を得られる単量体成分を最初に重合反応に付することが好ましい。これにより、T<sub>g</sub>が最も高いブロック鎖を所定量生成させやすくなり、アクリル系ブロック共重合体中にT<sub>g</sub>が最も高いブロック鎖がある程度以上存在することに起因して、重合体全体としての凝集力が高まり、機械的強度や耐熱性等が向上することとなる。また、最も低いT<sub>g</sub>を有する重合体を得られる単量体成分を最後に滴下して重合反応に付することが好ましい。これにより、T<sub>g</sub>が最も低いブロック鎖を所定量生成させやすくなり、アクリル系ブロック共重合体中にT<sub>g</sub>が最も低いブロック鎖がある程度以上存在することに起因して、重合体全体としての柔軟性が高まり、耐寒性が向上することとなる。

【0054】上記アクリル系ブロック共重合体の製造方法では、損失正接(tanδ)が-50~150℃の間で、温度幅90℃以上に渡って0.3以上である本発明のアクリル系ブロック共重合体を容易かつ効率よく生産できることになる。従って、このような製造方法により、幅広い温度範囲に渡って常に一定以上の制振性能を

示し、各種の分野で幅広く適用させることができる本発明のアクリル系ブロック共重合体の作用効果をより充分に発揮させることができることになる。

【0055】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例中、特に断りのない限り、「部」は、「重量部」を意味する。

【0056】実施例1

10 容量2Lのガラス製反応器に、メタクリル酸メチル(MMA)267.3部、アクリル酸(AA)2.7部及び酢酸エチル240部からなる単量体成分(A1)を仕込み、窒素雰囲気下、攪拌しながら、90℃の湯浴で加熱した。内部の温度が一定となったところで、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)0.6部、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)6.0部及び酢酸エチル30部からなる開始剤溶液を5分間かけて投入し、重合を開始させた。

20 【0057】重合開始60分後、重合率が31.1%となったところで、アクリル酸ブチル(BA)326.7部、AA3.3部、酢酸エチル300部からなる単量体成分(B1)の滴下を開始し、引き続き重合を進行させた。重合開始180分後(滴下開始120分後)に滴下を終了し、そのまま重合を進行させた。重合開始210分後及び重合開始240分後のそれぞれに、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)0.6部及び酢酸エチル15部からなる熱成用開始剤溶液を投入し、更に重合を進行させた。

30 【0058】重合開始360分後に冷却することによって重合を完了し、アクリル系ブロック共重合体溶液を得た。このときの重合率は96.0%であった。得られたアクリル系ブロック共重合体について、下記の方法により分子量測定、動的粘弾性測定及び引っ張り試験を行った。結果を表1に示す。

【0059】分子量測定

40 東ソー社製の高速GPCシステム「HLC-8120GPC」(商品名)を用い、展開溶媒としてTHFを用い、アクリル系ブロック共重合体の0.1%THF溶液を注入して測定した。数平均分子量(M<sub>n</sub>)及び重量平均分子量(M<sub>w</sub>)を表1に示す。

【0060】動的粘弾性測定

得られたアクリル系ブロック共重合体溶液を200℃の減圧乾燥器で6時間乾燥させ、厚さ4mmの泡のないシートを得た。このシートを100℃でプレス成型して2mmのシートとし、これから直径7.9mmの試験片をくり抜いた。この試験片をレオメトリックスファースト社製の動的粘弾性測定器「RDAII」(商品名)の試料台に接着し、周波数10Hz、ひずみ0.2%、昇温速度3℃/分で測定した。tanδの温度範囲を表1に示す。

## 【0061】引っぱり試験

JIS K6251「加硫ゴムの引っぱり試験方法」に準じて測定した。すなわち、ダンベル状2号形の試験片を上述した厚さ2mmのシートから3個くり抜き、23℃、65%RHの雰囲気下で、引っぱり速度500mm/分で試験し、引っぱり強度及び伸びの平均値を求めた。結果を表1に示す。

## 【0062】実施例2

容量2Lのガラス製反応器に、MMAを267.3部、AAを2.7部及び酢酸エチル240部からなる単量体成分(A2)を仕込み、窒素雰囲気下、攪拌しながら、90℃の湯浴で加熱した。内部の温度が一定となったところで、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)0.6部、PETG6.0部及び酢酸エチル30部からなる開始剤溶液を5分間かけて投入し、重合を開始させた。

【0063】重合開始60分後、重合率が34.3%となったところで、BA326.7部、AA3.3部、酢酸エチル300部からなる単量体成分(B2)の滴下を開始し、引き続き重合を進行させた。重合開始180分後(滴下開始120分後)に滴下を終了し、そのまま重合を進行させた。重合開始210分後及び重合開始240分後のそれぞれに、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)0.6部及び酢酸エチル15部からなる熟成用開始剤溶液を投入し、更に重合を進行させた。重合開始360分後に冷却することによって重合を完了し、アクリル系ブロック共重合体溶液を得た。このときの重合率は96.0%であった。実施例1と同様にして重合体の乾燥、GPC測定、動的粘弾性測定及び引っぱり試験を行った。結果を表1に示す。

## 【0064】実施例3

容量2Lのガラス製反応器に、MMAを264.6部、AAを2.7部、テトラエチレングリコールジアクリレート2.7部及び酢酸エチル240部からなる単量体成分(A3)を仕込み、窒素雰囲気下、攪拌しながら、90℃の湯浴で加熱した。内部の温度が一定となったところで、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)0.6部、PETG6.0部及び酢酸エチル30部からなる開始剤溶液を5分間かけて投入し、重合を開始させた。

【0065】重合開始60分後、重合率が34.3%と

なったところで、BA326.7部、AA3.3部、酢酸エチル300部からなる単量体成分(B3)の滴下を開始し、引き続き重合を進行させた。重合開始180分後(滴下開始120分後)に滴下を終了し、そのまま重合を進行させた。重合開始210分後及び重合開始240分後のそれぞれに、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)0.6部及び酢酸エチル15部からなる熟成用開始剤溶液を投入し、更に重合を進行させた。重合開始360分後に冷却することによって重合を完了し、アクリル系ブロック共重合体溶液を得た。このときの重合率は96.0%であった。実施例1と同様にしてアクリル系ブロック共重合体の乾燥、GPC測定、動的粘弾性測定及び引っぱり試験を行った。結果を表1及び図1に示す。

## 【0066】実施例4

実施例3のアクリル系ブロック共重合体溶液50部に、ヒンダードアミンであるアデカスタブLA-57(商品名、旭電化工業社製)0.7部を添加、混合した後に、実施例1と同様にして乾燥することによって、アクリル系ブロック共重合体を含んでなる制振材用組成物(イオン架橋物)を得た。この架橋体について、実施例1と同様にして乾燥、GPC測定、動的粘弾性測定及び引っぱり試験を行った。結果を表1に示す。

## 【0067】比較例1

実施例1と同様の装置に、スチレン250部、MMA250部、酢酸ブチル250部からなる単量体成分(比較A1)を仕込み、窒素雰囲気下、攪拌しながら110℃のオイルバスで加熱した。温度が一定となったところで、ジベンタエリスリトールヘキサキスチオプロピオネート10部及び酢酸ブチル50部を投入して重合を開始させた。重合開始20分後、重合率が5.5%となったところで、アクリル酸エチル475部及びメタクリル酸25部からなる単量体成分(比較B1)を滴下し始め、そのまま重合開始200分まで180分間かけて滴下しながら重合を進行させた。滴下終了後、更に3時間重合を続けてから冷却し、ブロック共重合体溶液を得た。実施例1と同様にしてブロック共重合体の乾燥、GPC測定、動的粘弾性測定及び引っぱり試験を行った。結果を表1に示す。

## 【0068】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
Mn (万)	1.1	1.3	1.8	1.8	8.9
Mw (万)	8.3	9.5	17.4	17.4	72.1
初期仕込みの単量体混合物(A)から得られる重合体の計算上のT <sub>g</sub> (°C)	105	105	105	105	102
滴下した単量体混合物(B)から得られる重合体の計算上のT <sub>g</sub> (°C)	-50	-50	-50	-50	-19
単量体混合物(A)、(B)から得られる重合体の計算上のT <sub>g</sub> の差 (°C)	155	155	155	155	121
単量体混合物(A)、(B)の重量比 (A/B)	45/55	45/55	45/55	45/55	50/50
tan δ が0.3以上となった温度範囲 (°C)	-8~129	-11~134	-15~140	-27~140	5~90
tan δ が0.3以上となった温度幅	137	145	155	167	85
引っ張り強度 (MPa)	1.06	1.63	2.37	3.45	5.75
引っ張り伸び率 (%)	1630	1410	1027	1010	314

【0069】実施例1~4で示した重合工程によって、表1に示すような物性を示すアクリル系ブロック共重合体を容易に得ることができた。実施例1及び実施例2の20 アクリル系ブロック共重合体は、制振性能の指標である tan δ が0.3以上となった温度幅が比較例1のブロック共重合体より50℃以上も広がっており、制振材として使用できる温度範囲が大幅に広がったという点で、実用性が著しく向上している。実施例3及び実施例4のアクリル系ブロック共重合体は、tan δ が0.3以上となった温度幅が更に広がり、引っ張り強度も増大しているので、更に実用性が向上している。

【0070】

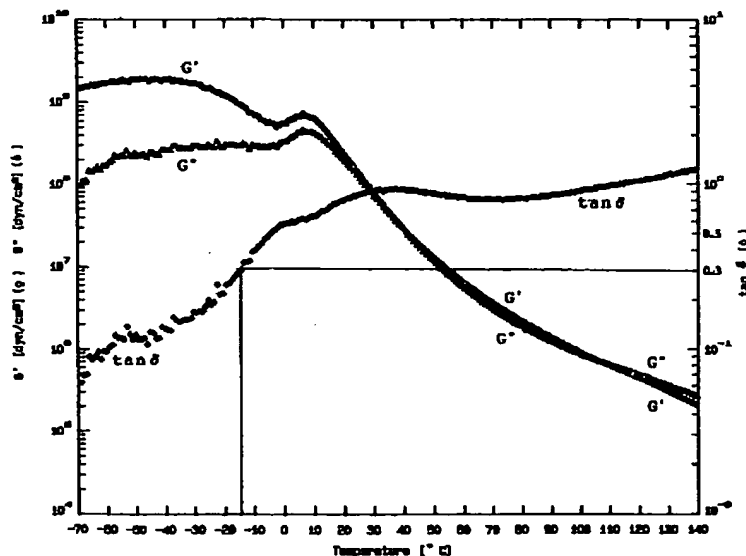
【発明の効果】本発明のアクリル系ブロック共重合体 \* 30

\* は、上述の構成よりなるので、幅広い温度範囲に渡って常に一定以上の制振性能を示すことから、制振材料として使用できる温度範囲を大幅に広げることができるという点で、制振材料の実用性を著しく向上させることができ、自動車や建築物、船舶、電気・電子機器等の各種の分野で幅広く用いることができるブロック共重合体である。また、本発明のアクリル系ブロック共重合体の製造方法により、本発明のアクリル系ブロック共重合体を容易かつ効率よく生産することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3で得られたアクリル系ブロック共重合体を用いて作製したシートの動的粘弾性を測定した結果を示す粘弾性曲線である。

【図1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
F 1 6 F 15/08		F 1 6 F 15/08	D

Fターム(参考) 3J048 AA01 BA08 BA11 BD04  
 4J002 AC01X AC08X AG00X BB01X  
 BB07X BC02X BG06X BP01X  
 BP03W BP031 CF00X CP03X  
 DA026 DA036 DA066 DE126  
 DE236 DJ036 DJ046 DJ056  
 DL006 EH146 EW046 FA04X  
 FA046 FD016 FD026 FD136  
 FD140 GH00 GR00 GT00  
 4J026 HA06 HA09 HA10 HA11 HA12  
 HA15 HA16 HA19 HA20 HA22  
 HA23 HA32 HA35 HA38 HA48  
 HA49 HB06 HB09 HB10 HB11  
 HB12 HB15 HB16 HB19 HB20  
 HB22 HB23 HB32 HB35 HB38  
 HB42 HB43 HB48 HC06 HC09  
 HC10 HC11 HC12 HC15 HC16  
 HC19 HC20 HC22 HC23 HC32  
 HC35 HC38 HC42 HC43 HE01  
 HE04 HE05 HE06